



INTRODUCTION

AU DICTIONNAIRE

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

PAR MM.

BARRESWIL ET AIMÉ GIRARD

AVEC LA COLLABORATION

DE

M DE LUCA,

ET MM. BERTHELOT, BESSAND, COLLINET, GOVI, HUGARD,

Bon DE LIEBIG (de l'Institut),

RICHE, RUAU ET Dr SOBRERO.



PARIS

DEZOBRY, E. MAGDELEINE ET Cie, LIBR.-ÉDITEURS

78, RUE DES ÉCOLES

(PRÈS DU MUSÉE DE CLUNY ET DE LA SORBONNE)

1861

INTRODUCTION

AU DICTIONNAIRE

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

PARIS. — IMPRIMÉ CHEZ BONAVENTURE ET DUCESSOIS,
55, quai des Augustins.

INTRODUCTION

AU DICTIONNAIRE

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

PAR MM.

BARRESWIL ET AIMÉ GIRARD

AVEC LA COLLABORATION

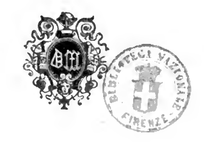
DE

M. DE LUCA,

ET MM. BERTHELOT, BESSAND, COLLINET, GOVI, HUGARD,

B^on DE LIEBIG (de l'Institut),

RICHE, RUAU ET Dr SOBRERO.



PARIS

DEZOBRY, E. MAGDELEINE ET Cie, LIBR.-ÉDITEURS

78, RUE DES ÉCOLES

(PRÈS DU MUSÉE DE CLUNY ET DE LA SORBONNE)

1861

PRÉFACE

En parcourant ce livre, le lecteur sera frappé, sans doute, de la forme que nous avons adoptée pour l'exposition des matières qu'il renferme : il ne reconnaîtra dans notre plan ni les caractères ordinaires d'un lexique proprement dit, ni la disposition classique des traités de chimie ; c'est qu'en effet, nous avons cru utile de ne donner à notre ouvrage ni l'une ni l'autre de ces deux formes. Le titre de *Dictionnaire de chimie industrielle* n'a d'autre but que d'indiquer l'ordre alphabétique suivant lequel nous avons rangé les traités spéciaux et isolés, dont la collection représente la chimie industrielle de notre époque.

Les lexiques et les traités de chimie, à côté des qualités que chacun se plaît à leur reconnaître, présentent des défauts graves, inhérents à leur forme même : dans un lexique, l'auteur, enchaîné par la division alphabétique absolue, se trouve forcément conduit à diviser en un grand nombre d'articles des questions générales dont l'exposition et l'étude eussent été considérablement simplifiées, si ces articles eussent été réunis en un traité sur l'ensemble de la matière. Prenons pour exemple une

des questions les plus intéressantes de la chimie industrielle, la production des liquides alcooliques; dans un lexique, l'auteur se trouvera conduit à fractionner cette question en articles courts et séparés; ce seront : *Alambic*, *Alcool*, *Bière*, *Eaux-de-vie*, *Fermentation*, *Vins*, etc., et ce fractionnement rendra, à coup sûr, l'étude plus difficile et moins complète. Dans notre plan, au contraire, toutes les industries qui se rapportent à la production des liqueurs alcooliques viendront se grouper autour du mot *Fermentation*, qui résume l'acte principal de leur développement, et nous obtiendrons ainsi un petit traité spécial, où toutes les méthodes décrites à la suite les unes des autres s'enchaîneront en une série rationnelle et complète.

Les traités de chimie présentent un inconvénient d'un autre ordre : à la suite de quelques pages consacrées à la description des propriétés physiques et chimiques des corps, on y trouve des feuilles entières destinées à l'exposition des méthodes industrielles; de cette disposition résulte une confusion réelle de matières d'ordre tout différent. Prenons toujours le même exemple, la production des liquides alcooliques; celui qui veut, dans un traité comprenant la chimie pure et appliquée à la fois, suivre les lois générales de formation des alcools, éprouve toujours un certain regret de voir son travail arrêté dans sa suite naturelle par la description des procédés qu'emploie l'industrie pour fabriquer la bière ou le vin; d'un autre côté, l'industriel qui recherche la forme d'un alambic, ou d'un foyer de distillation, est souvent forcé de feuilleter avec impatience les pages où se trouvent consignées les propriétés générales des alcools, fort intéressantes sans doute, même pour lui, mais déplacées dans ce cas.

En un mot, le *lexique* disperse, en un trop grand nombre de petits articles éloignés les uns des autres, des questions qui gagnent à êtreétudiées sous un point de vue général, et les *Traités de chimie* mélangent d'une manière fâcheuse les parties théoriques et les parties pratiques de ces mêmes questions.

Ce sont ces inconvénients que nous avons voulu éviter en don-

nant à notre *Dictionnaire de chimie industrielle* la forme *d'une collection de traités spéciaux rangés par ordre alphabétique*.

Mais l'exécution simple et absolue de ce plan nous eût exposé nous-mêmes à un danger non moins grave ; en effet, nous n'aurions produit qu'une œuvre incomplète, si, nous bornant à exposer les procédés suivis par l'industrie, nous n'avions cherché à mettre également à la portée du lecteur les connaissances théoriques dont les industriels reconnaissent chaque jour davantage l'intérêt et le prix. Pour éviter cet écueil, nous avons fait précéder le dictionnaire d'un volume d'*Introduction* qui fait corps avec lui, et qui comprend les *Notions élémentaires de chimie générale*, de *Physique* et de *Cristallographie*, dont les travaux industriels réclament chaque jour l'application. Elles sont suivies d'un *Traité complet d'analyse*, où, à côté des méthodes générales, se trouvent exposés, avec les plus grands détails, ces essais par les volumes simples et rapides dont l'industrie tire chaque jour un si grand parti.

Enfin, la forme même de l'ouvrage, sa division par traités spéciaux, ont rendu nécessaire la rédaction du *Vocabulaire raisonné* et *détaillé* qui le termine.

Tel est le plan du travail que nous soumettons aujourd'hui à l'appréciation des savants et des industriels. Sous une forme nouvelle et méthodique, nous avons cherché à préciser l'état de la chimie industrielle à notre époque. Dévoués à cette œuvre depuis plusieurs années, nous ne nous sommes pas contentés de rechercher, dans les ouvrages déjà publiés, les méthodes connues pour en faire une compilation : nous avons visité les usines, demandant à chaque fabricant tous les procédés, tous les appareils qu'il pouvait nous donner sans compromettre ses intérêts. La plupart des manufacturiers ont été pour nous d'une générosité dont nous sommes heureux de les remercier ici publiquement ; cette générosité nous a permis de faire dessiner dans leurs usines mêmes la plus grande partie des figures qui illustrent notre ouvrage.

Nous espérons avoir réussi a faire un livre qui ne sera pas sans utilité : le lecteur en sera juge. Mais désireux, avant tout,

de nous tenir constamment au courant du progrès de la science industrielle, prêts à rectifier toutes les erreurs, toutes les omissions que nous aurions pu commettre, nous faisons franchement appel à la critique, et d'avance nous acceptons avec reconnaissance toutes les observations que voudront bien nous adresser les savants et les manufacturiers.

C. Barreswil et Aimé Girard.

Nota. Le plan de ce Dictionnaire avait été primitivement conçu dans des données beaucoup plus restreintes, par MM. Barreswil et de Luca; mais des circonstances particulières ayant interrompu la coopération de ce dernier avant même que l'impression fût commencée, M. Aimé Girard lui fut substitué. Néanmoins, M. de Luca a cru devoir exiger que, pour rappeler ce fait, son nom fût, dans la première édition, placé en tête de ceux des autres collaborateurs.

INTRODUCTION

HISTOIRE SOMMAIRE
DE LA CHIMIE INDUSTRIELLE

Il est aussi difficile à l'histoire d'indiquer la contrée où la chimie prit naissance, que de reconnaître avec certitude le berceau de l'humanité; mais on peut affirmer à coup sûr que la chimie pratique date d'aussi loin que l'homme lui-même, car il n'y a pas d'opération dans l'économie domestique qui ne soit de son ressort : la production du feu, la cuisson des fruits et des viandes, la fabrication des poteries et des briques, la fonte des métaux, le tannage des peaux, la préparation du vin, sont des industries tellement anciennes qu'on les trouve établies à peu près partout, lorsqu'on remonte à l'époque où commence la marche progressive des peuples vers la civilisation indiquée soit par la tradition orale, soit par les documents écrits.

Dans l'antiquité cependant brillent les noms de quelques nations privilégiées : ce sont les Indiens, les Chinois, les Égyptiens, les Hébreux, les Phéniciens. Tous ces peuples ont pratiqué des industries chimiques; tous ils nous ont légué quelques procédés précieux, qui ont survécu à la chute des empires.

Les Indiens savaient retirer les métaux des entrailles de la terre, les fondre et les façonner. Il paraît probable que parmi eux l'or fut découvert le premier. La nature, en effet, nous l'offre presque toujours dans un état de pureté et d'agrégation suffisantes pour les besoins des arts. L'argent, qui n'est pas rare à l'état natif, tomba peut-être aussi sous les yeux des Indiens voyageurs, et sa blancheur, son éclat attirèrent sans doute leur attention. Mais comment parvinrent-ils à retirer le cuivre et le fer des minerais qui les renferment à l'état de carbonate, d'oxyde, de sulfure, etc.? C'est là une question historique destinée à rester peut-être à jamais sans réponse. Ce qu'il y a de certain, c'est que dans l'Inde on fondait l'or, l'argent, le cuivre, le fer, le plomb et l'étain; que le

mercure y était connu ; qu'on y fabriquait de l'acier, et que l'art céramique y avait découvert dans le borax un puissant auxiliaire. Les auteurs les plus anciens font mention de l'*indigo*, dont le nom indique la provenance ; et la racine d'*alizari*, notre *garance*, fournissait aux premiers Indiens les belles couleurs rouges que nous admirons encore sur leurs tissus.

Les Chinois, qui font remonter à plus de soixante siècles l'antiquité de leur race, ont oublié les noms des inventeurs et l'époque de la découverte de l'or, de l'argent, du cuivre, du plomb, de l'étain, du fer et du zinc. Chez eux on faisait du bronze et du laiton avant que l'on sût écrire, et l'art de préparer l'alliage des gongs ou tam-tams, celui des miroirs métalliques, et le maillechort ou pac-fong, remonte aux époques les plus reculées. Les mines de sulfure rouge de mercure, très-abondantes en Chine, furent de bonne heure dans cet empire la source du seul métal liquide que nous connaissions. La découverte du soufre leur permit bientôt de préparer directement le cinabre, et ils le firent avec tant d'habileté que le vermillon chinois est encore aujourd'hui un produit des plus estimés.

L'art céramique fit aussi de rapides progrès entre leurs mains ; grâce à un concours très-favorable de circonstances naturelles, il dut atteindre en peu de temps un degré de perfection auquel nous ne sommes arrivés que par de longs et pénibles tâtonnements. Les grès cérames et la porcelaine de la Chine ont joui pendant des siècles d'une supériorité incontestable sur les produits analogues des pays occidentaux.

La plastique est toujours le point de départ de la peinture ; aussi les habitants du Céleste-Empire peignirent-ils avant tous les autres peuples, parce qu'ils avaient modelé et sculpté avant les autres, et la préparation de leurs couleurs arriva-t-elle rapidement à la plus haute perfection. On a déjà vu qu'ils connaissaient le cinabre ; ils obtinrent le vert-de-gris, les cendres bleues naturelles ou artificielles, le blanc de plomb, le minium et peut-être les laques. L'encre de Chine est encore aujourd'hui la couleur noire par excellence, et quoiqu'elle ne soit composée que de noir de lampe et de gélatine parfumée avec du musc, personne n'a réussi en Europe à la composer d'une manière satisfaisante.

Les vernis des Chinois sont toujours les plus beaux, et leur vieux-laque a défié jusqu'à présent l'habileté de nos meilleurs artistes.

La vitrification de la porcelaine apprit aux Chinois la prépara-

tion du bleu d'azur, ou silicate de cobalt et de potasse, qui, réduit en poudre fine, a servi longtemps à nos peintres pour remplacer l'outremer. Les ocres et les sulfures d'arsenic étaient employés par leurs artistes.

L'usage fréquent du riz et du blé leur enseigna la préparation de la colle de pâte, et l'ébullition prolongée de certains tissus animaux leur donna les colles animales, et surtout celle de peau d'âne. Le sel commun, le borax, et le nitre sont connus en Chine de temps immémorial, et le mélange du nitre avec le soufre et le charbon permit aux Chinois de faire, avant tous les autres peuples, des feux d'artifice et des engins de guerre.

L'Égypte connut les métaux, composa les verres et les émaux, et par le moyen des pâtes vitreuses imita les pierres gemmes naturelles, que l'on était déjà parvenu à tailler à l'aide de l'émeri. Aux produits céramiques primitifs, les Égyptiens ajoutèrent des couvertes boraciques, plombiques, et siliceuses; ils surent purifier l'or et l'argent par voie de coupellation, et peut-être aussi par voie de départ, car ils connaissaient l'acide azotique. On suppose même que l'acide prussique était employé par eux, quoique à l'état de très-grande dilution, et tel qu'on l'obtient en soumettant à la distillation certaines substances végétales. Ils avaient un petit nombre de couleurs très-estimées : le bleu de smalt, et ce bleu céleste que Klaproth et Davy ont soumis à l'analyse, dont Vitruve nous a décrit la préparation, et que les Romains désignaient sous les noms de bleu d'Alexandrie, bleu Vestorien, ou bleu de Pouzzoles. Le pain, le vin, et les huiles étaient bien connus des anciens habitants de l'Égypte. Ils préparaient des huiles essentielles pour la parfumerie et pour les embaumements. Ces huiles ou essences n'étaient peut-être pas obtenues par voie de distillation, mais extraites des plantes soit par expression, soit en les faisant macérer dans l'eau ou tremper dans l'huile d'olive. L'embaumement des cadavres était un art fort ancien en Égypte; on y pratiquait le tannage des peaux, et la teinture des laines y était arrivée à un rare degré de perfection.

Les Hébreux et les Phéniciens empruntèrent à l'Égypte sa civilisation et ses arts. Chacun se rappelle cette pourpre qui fit la célébrité de Tyr, mais sur laquelle l'histoire ne nous a transmis aucune indication bien certaine. On la dit empruntée à quelques mollusques; plusieurs de ces animaux contiennent en effet une matière colorante qui peut être utilement employée dans la teinture; mais, jusqu'à présent la *murex brandaris*, ni aucun autre

coquillage n'a pu acquérir auprès de nos teinturiers la faveur dont jouissait la pourpre phénicienne.

Si l'on tourne maintenant les regards du côté de la Grèce et de Rome, on y retrouve presque tous les métaux, toutes les richesses chimiques de l'Inde et de l'Égypte. Les savons y étaient connus et employés. Quant aux arts céramiques, les figulines et les vases dits étrusques témoignent assez haut de l'habileté des potiers grecs et romains. On découvre chaque jour, en fouillant le sol des contrées romaines, de nombreux échantillons qui disent combien le verre y était habilement façonné. Les émaux teints de couleurs brillantes entraient de mille façons dans les parures des dames romaines, et il y aurait tout un livre à faire sur les couleurs employées dans la peinture, si l'on voulait rapporter ce que Pline a écrit sur ce sujet, et ce que les analyses de Klaproth, de Davy, de Chaptal, de Darcet, de M. Girardin, de M. Chevreul, etc., nous en ont appris. La substance la plus remarquable parmi celles dont se servaient les peintres de l'antiquité est sans contredit le bleu de Pouzzoles, dont nous avons déjà parlé. La pourpre leur tenait lieu de cochenille, quoique la garance leur fournît aussi du rouge pour les tableaux et les étoffes. On n'est pas encore fixé sur le procédé de peinture que les Romains appelaient *encaustique*. La cire y était-elle employée en nature et peignait-on à une température élevée, ou bien la faisait-on dissoudre dans une huile essentielle, ou l'avait-on combinée avec un alcali? C'est ce qu'on ignore. Peut-être cette substance ne servait-elle que comme une sorte de vernis mis après coup sur les peintures murales et destiné à les protéger contre les variations de l'atmosphère.

Les ciments et les mortiers des Romains sont célèbres à juste titre; leur solidité est à l'épreuve des siècles.

A Rome, on connaissait les eaux minérales et les fontaines incrustantes, les charbons de terre et les aérolithes. On fabriquait d'excellents engrais dans les fermes latines; les vins en étaient très-renommés, surtout dans la Campanie où l'on trouvait le célèbre crû de Falerne. On connaissait le vinaigre employé pour assaisonner les aliments, et pour mordre certaines pierres (les carbonates de chaux, par exemple). Les Romains se servaient du miel, et de plus importaient le sucre de l'Inde. Ils avaient extrait l'amidon du blé en le faisant fermenter. Ils savaient rouir et blanchir le lin et le chanvre. Le papyrus d'Égypte, celui du royaume de Naples et de la Sicile leur fournissait d'assez bon papier. Avec la noix de galle ou l'écorce de chêne et le vitriol vert, ils avaient composé

une encre de bonne qualité à laquelle l'addition d'une certaine quantité de gomme donnait du corps. Les parfumeurs préparaient des fards et des onguents fort estimés. Les médecins tiraient du pavot et de la laitue des sucs narcotiques; ils connaissaient bon nombre de préparations pharmaceutiques, et savaient embaumer les cadavres presque aussi bien que les médecins d'Égypte. Les poisons leur étaient connus, comme d'ailleurs à tous les peuples de l'antiquité. C'étaient le plus souvent des sucs végétaux, quelquefois des venins d'animaux, plus rarement des préparations de cuivre, de plomb ou d'arsenic.

A la chute de l'empire romain une longue nuit commence; tous les éléments de la société sont en fermentation. Enfin, vers le v[e] siècle, on entend parler d'une *science sacrée*, sorte de chimie empirique mêlée de pratiques superstitieuses. Puis on invente l'alambic et la distillation. C'est peut-être l'époque de la découverte de l'alcool, quoiqu'on l'attribue généralement à Geber, vers le commencement du IX[e] siècle.

Les Arabes, moins occupés des choses du ciel que les chrétiens d'Occident, réveillèrent peu à peu les intelligences endormies. C'est à cette époque (IX[e] siècle) que Marc le Grec écrivit un livre de pyrotechnie, où l'art de fabriquer la poudre de guerre est enseigné. Dans les guerres des croyants contre les infidèles on mit en œuvre toutes sortes de compositions incendiaires. Le naphte y prit le nom de *feu grégeois (grec)*, et devint la terreur des croisés.

A partir de ce moment commencent à apparaître les véritables préparations chimiques : alors Geber enseigna le moyen de préparer la potasse caustique par la chaux; il fit du sel ammoniac, et appliqua l'alambic à la fabrication de l'eau-forte (acide azotique) et de l'eau régale (acide chloroazotique). Il obtint le nitrate d'argent, le sublimé corrosif (deutochlorure de mercure), l'oxyde de mercure et le foie de soufre (polysulfure de potassium).

Rhasès distilla l'huile de vitriol (acide sulfurique) et rectifia l'alcool sur la chaux et sur le carbonate de potasse fondu.

Avicenne reconnut la présence du fer dans les pierres météoriques, et Actuarius apprit à distiller les eaux de senteur (XIII[e] siècle).

Pendant que les médecins cherchaient, en accomplissant ces travaux, à perfectionner la préparation des médicaments, les plus étranges transformations se produisaient sous leurs yeux : c'était tantôt du fer qui, plongé dans une eau limpide et bleuâtre, se changeait en cuivre rouge très-pur; une autre fois, du cuivre

qui, dans un liquide particulier, noircissait et disparaissait en laissant à sa place de bel et bon argent. Une poudre d'un rouge violet, jetée dans un creuset où bouillonnait du mercure, paraissait s'y dissoudre, et quand tout le mercure s'était volatilisé, on trouvait au fond du vase un beau bouton d'or à 24 carats. Ces faits extraordinaires, que l'état de la science ne permettait pas d'expliquer alors, firent croire à la possibilité de transformer le fer en cuivre, le cuivre en argent, le mercure en or. De ce moment commence (XIIIe siècle) une longue période de recherches infructueuses, de vaines tentatives, d'essais inutiles. C'est le temps de l'*alchimie*. Dire ce que cette aberration de l'esprit humain a consommé d'intelligences, de labeurs et de richesses, serait chose à peu près impossible.

Quelques écrivains ont attribué aux alchimistes le mérite d'avoir préparé la chimie moderne, et découvert un grand nombre de substances très-utiles pour les arts ou pour la médecine ; c'est une erreur : les véritables alchimistes ont découvert fort peu de chose. Ils étaient trop préoccupés du grand œuvre pour donner leur attention à des produits qui prenaient naissance accidentellement dans leurs creusets ou au fond de leurs alambics.

Mais à côté des *souffleurs* ou des *hermétiques* purs, travaillaient heureusement des philosophes et des médecins, dont le but n'était pas seulement de faire de l'or. On pourrait citer ici un assez grand nombre de ces travailleurs, esprits d'autant plus remarquables qu'ils ne se laissaient pas aller à la dérive de leur siècle. Certes ils n'étaient pas tellement au-dessus de leurs contemporains que de temps à autre ils ne s'engageassent en quelques travaux *spagyriques ;* mais ils n'en faisaient point le but unique de leurs recherches, et les faits chimiques constatés par eux ont été réellement les matériaux que Lavoisier, ses contemporains et ses successeurs ont mis en œuvre pour constituer la chimie moderne.

Indiquons quelques noms et quelques découvertes.

Au XVe siècle, nous trouvons Pierre le Bon, de Lombardie, qui enseigna la préparation du stannate de plomb, base de tous les émaux opaques. Eck de Sulzbach découvrit l'arbre de Diane, c'est-à-dire la précipitation de l'argent métallique par un autre métal. On assure que ce même Eck de Sulzbach reconnut l'augmentation de poids du mercure lors de son oxydation, et la réduction de l'oxyde mercuriel par la chaleur (1489). Ces deux faits, étudiés par Lavoisier trois siècles plus tard, ont été le point de départ de la chimie scientifique.

Basile Valentin (1413) occupe une place distinguée dans l'histoire de la science; nous lui devons la connaissance de plusieurs sels d'antimoine; il prépara l'acide chlorhydrique, précipita par le fer le cuivre des pyrites cuivreuses transformées en vitriol bleu, obtint l'or fulminant, et fit de toutes pièces le sulfate de fer emprunté jusqu'alors aux mines de sulfure. Cet alchimiste décrivit la préparation des acétates de cuivre et de plomb, celle de l'acide sulfurique par le nitrate de potasse et le soufre, celle de l'acide azotique par l'azotate de potasse et l'acide sulfurique. Il obtint le premier ce produit que l'on a longtemps appelé *éther sulfurique*, et que l'on désigne aujourd'hui simplement sous le nom d'*éther*. Le premier il observa la formation de l'acide carbonique, mais sans pouvoir en déterminer la nature, et il donna le nom de *bismuth* à un métal que l'on avait confondu jusqu'alors avec l'étain et le plomb.

De même qu'Eck de Sulzbach avait constaté l'augmentation de poids du mercure qui s'oxyde, Saladino d'Ascoli établit la nécessité de la présence de l'air dans l'acte de la putréfaction. C'était un nouveau jalon de la théorie chimique, mais personne n'y fit alors atteution, ou du moins l'on n'en tira aucune conséquence.

Léonard de Vinci (XVI[e] siècle), cet esprit supérieur qui aurait été le premier de son époque s'il eût moins éparpillé son génie, qui avait donné l'expérience pour base à la philosophie naturelle, s'était aperçu que l'air était l'aliment indispensable de la flamme, et que les corps en brûlant le faisaient disparaître. Il avait vu que là où la flamme s'éteint la vie ne saurait persister, et l'expérience lui avait montré qu'au centre d'une large flamme les gaz que l'air ne peut atteindre échappent à la combustion. Mais Léonard de Vinci cacha si bien ses découvertes, qu'on les ignorerait encore sans les extraits des manuscrits de ce grand homme publiés par Venturi.

Au commencement du XVI[e] siècle, nous rencontrons Paracelse. Ce savant, qui connaissait fort bien la nature humaine et son temps, se fit charlatan pour se rendre respectable; il avait cependant trop d'esprit pour se prendre au sérieux, mais il se garda bien de détromper son école sur son propre compte. Les erreurs qu'il enseignait n'y auraient rien perdu de leur autorité, les vérités seules en auraient souffert. Tout en faisant de l'alchimie et de la médecine astrologique, Paracelse enseigna la nécessité de la presence de l'air pour la respiration et pour la combustion; il démontra que l'air se fixait sur les métaux, et que le charbon *réduisait*

les chaux métalliques. Il dégagea l'hydrogène de l'eau par l'action du fer et de l'acide sulfurique, tira l'oxyde de mercure de son azotate, apprit à mieux préparer le bichlorure de ce métal, l'acide arsénieux et le chlorure d'arsenic. On lui doit en outre la connaissance du zinc et du *safre* ou silicate de cobalt.

Duchesne isola le gluten de la farine deux siècles avant Beccari, qui le fit cependant mieux connaître, et enseigna le moyen de le préparer.

Nous devons à Libavius (xviie siècle) la préparation du sucre candi, de l'alcool extrait des matières amylacées, et du bichlorure d'étain qui a gardé le nom de son inventeur : *liqueur fumante de Libavius.*

D'importants procédés métallurgiques ont été décrits par G. Agricola et Biringuccio; ce dernier s'est même occupé de la préparation des artifices de guerre et des feux de joie.

La fabrication de l'alun a été décrite par André Cesalpino. Cet écrivain attribuait à des actions chimiques la haute température de certaines sources thermales. Il est le premier auteur qui parle de l'emploi du graphite dans la préparation de ces crayons qui, chez nous, commencèrent la réputation et firent la fortune de Conté.

Perez de Vargas fit connaître l'usage du peroxyde de manganèse pour blanchir le verre coloré par le protoxyde de fer.

On doit à Bartholomé de Médina le traitement des minerais d'or et d'argent par amalgamation.

La fondation de la teinturerie et de la manufacture des Gobelins amena, sous François Ier, la découverte du rouge de cochenille, son *avivage* par le perchlorure d'étain et la production de l'*écarlate des Gobelins*, qui a joui pendant longtemps d'une très-grande réputation. Le rouge vif avait été obtenu jusqu'alors avec le *kermès* ou *graine d'écarlate*, dont la nuance n'atteint jamais la vivacité de celle donnée par la cochenille.

Les Vénitiens, que le commerce avait rendu puissants, et dont les produits manufacturés trouvaient un écoulement facile et lucratif sur toutes les côtes où flottait le drapeau de Saint-Marc, avaient perfectionné bien des industries chimiques : les teinturiers de Venise pouvaient faire concurrence à tous ceux des autres contrées, grâce à l'abondance et à la pureté des substances tinctoriales que les navires marchands importaient sans cesse dans leurs laboratoires. Les verriers de Murano avaient acquis une habileté et des connaissances pratiques dont ils savaient profiter pour accroître la prospérité du pays. Parmi les diverses espèces

d'émaux et de verres dont ils variaient la préparation, le hasard fit découvrir alors ce mélange de verre brun et de petits cristaux tétraédriques de cuivre, qui, né d'*aventure*, reçut le nom d'*aventurine* sous lequel on le connaît encore aujourd'hui, que Venise produit toujours, et que, même en France, on n'a pas réussi à imiter parfaitement. Les Vénitiens fabriquaient aussi d'excellentes couleurs pour la peinture, et leurs laques ont joui pendant longtemps d'une réputation justement méritée.

En nous rapprochant des temps modernes, nous voyons Van-Helmont (XVIe siècle) signaler le premier l'existence de plusieurs espèces d'air; il donna le nom de *gaz* à l'acide carbonique ou esprit sylvestre, et précéda Hales, Priestley, Sennebier, et de Saussure dans l'étude de la végétation.

Boyle (XVIIe siècle), le grand physicien, s'occupa beaucoup de chimie, et nous lui devons un amalgame composé de plomb, d'étain, de bismuth et de mercure pour l'étamage des glaces, et surtout des verres de forme courbe ; un procédé d'*argenture au pouce*, fondé sur l'emploi du chlorure d'argent mêlé avec du sel commun et de la chaux; et le cuivrage préalable du fer avant de proceder à la dorure de ce métal, auquel on n'avait pu jusque-là faire adhérer l'or et l'argent qu'avec beaucoup de difficulté.

Au XVIIe siècle, les rêveries des alchimistes s'évanouissaient déjà sous l'influence de la méthode expérimentale que Léonard de Vinci, Galilée, et Bacon avaient préconisée, et qui s'introduisait dans toutes les branches des connaissances humaines. Aussi les découvertes utiles se multiplient tellement à partir de cette époque, qu'il serait presque impossible de les dénombrer : Glauber, Kunckel, Becher, Sala, Silvio, Tachen, Hoffmann, Davison, Vigani, Jean Rey, Mayow, tels sont les noms les plus illustres.

Avec Jean Rey, la théorie de l'oxydation commence à se formuler avec netteté; Mayow sépare l'oxygène sous le nom d'*esprit nitro-aérien* et constate son influence dans la vie des végétaux et des animaux.

Le charme de l'antique ignorance était brisé, le libre examen avait fait irruption dans les sciences. On respectait encore les *quatre éléments* de l'école; mais les mots : *air*, *eau*, *terre*, et *feu* ne conservaient plus la même signification restreinte qu'on leur avait attribuée d'abord ; le mot *air* était devenu l'équivalent de *corps à l'état gazeux ;* l'*eau* représentait les *liquides*, la *terre* les *solides*, et le *feu* le principe d'activité que nous désignons aujourd'hui sous le nom de *chaleur*, de *lumière*, de *magnétisme* ou d'*électricité*.

Les connaissances chimiques, bornées jusqu'alors aux recettes industrielles ou pharmaceutiques, commencèrent de ce moment à s'étendre du côté des sciences purement spéculatives. On demanda à la chimie la clef des phénomènes organiques, et l'on commença par les organismes les plus simples, par les végétaux.

Hales s'appliqua particulièrement à l'étude de la végétation, et employa pour recueillir les gaz les procédés que Moitrel d'Element avait indiqués seize ans auparavant.

D'un autre côté, François Étienne, duc de Lorraine, grand-duc de Toscane, devenu François Ier d'Allemagne, confirma la combustibilité du diamant, découverte à Florence en 1694, sous le règne de Côme III, par Joseph Averani et Cyprien Targioni, qui avaient vu cette substance précieuse se fendiller, se ternir, et disparaître au foyer d'une large lentille construite par Bregens, et avec laquelle Davy répéta en 1814 la même expérience.

Watson fit connaître l'or blanc ou platine; Réaumur apprit à dévitrifier les pâtes vitreuses transparentes, de manière à les rendre opaques; Malouin indiqua le zincage des métaux; Diesbach découvrit le bleu de Prusse, et la chimie médicale s'enrichit de plusieurs préparations très-utiles.

Enfin, après avoir traversé la première moitié du XVIIIe siècle, où l'on rencontre les noms de Newton, de Lémery, de Geoffroy, de Hellot, de Réaumur, de Duhamel du Monceau, de Stahl, de Brandt, et de Margraaft, on arrive à Bergmann qui, en recommandant l'usage de la balance, contribua plus que tout autre à perfectionner la chimie expérimentale, et à faire disparaître de la science tout le vague que l'étude des simples propriétés *organoleptiques* des corps avait laissé jusqu'alors. La science en était là lorsque parurent Scheele et Priestley, les plus grands et les plus dignes précurseurs de Lavoisier.

Mais jusqu'au moment où le génie du chimiste français renversa toutes les théories anciennes pour fonder la chimie philosophique, les idées de Stahl paralysèrent les efforts des plus belles intelligences. Stahl admettait que les corps non brûlés contenaient un principe appelé *phlogistique* dont le dégagement dans l'acte de la combustion produisait de la chaleur et de la lumière. Un métal était donc pour le chimiste allemand un certain corps, plus du phlogistique; l'oxyde était le corps déphlogistiqué.

Une théorie, quelle qu'elle soit, est un excellent moyen de coordination des faits observés; mais il est rare que des hommes, même supérieurs, ne se laissent pas entraîner à prendre le fan-

tôme pour la réalité; on se passionne pour la défense de ce que l'on se croit obligé de soutenir, et, après avoir servi quelque temps à la recherche du vrai, la théorie finit par devenir un obstacle à sa découverte. Ainsi fut-il des idées de Stahl et de son *phlogistique*. C'était le premier essai d'une théorie chimique, et, à titre d'essai, la doctrine du phlogistique méritait d'être étudiée et soumise à l'examen. Mais, au lieu de l'examiner, on s'empressa de l'adopter, on s'y attacha, on la défendit, et après que Lavoisier l'eut atteinte mortellement, on continua à combattre longtemps encore le novateur audacieux qui osait avoir raison contre le phlogistique et contre ses nombreux partisans.

Cependant Lavoisier prouva, en 1774, que tout corps en brûlant absorbe de l'oxygène, et que le poids du résultat de la combustion égale précisément les poids réunis du corps brûlé et de l'oxygène absorbé. Ce fait, qui nous paraît aujourd'hui si simple, avait mis soixante siècles à se faire jour; il avait été lentement préparé par les plus humbles ouvriers et par les plus doctes philosophes; mais les premiers étaient trop peu métaphysiciens pour le saisir, et surtout pour y trouver le fondement de toute la chimie; les autres s'étaient trop égarés dans les nuages de la métaphysique pour s'y arrêter, quand même ils l'auraient entrevu.

La théorie de la combustion une fois bien établie, Lavoisier, Laplace, Guyton de Morveau, Fourcroy, Berthollet, Vauquelin, Klaproth, Tennant, Wollaston, Davy, Brugnatelli, Dalton, Berzélius, Proust, Richter, Gay-Lussac, Laurent, Gehrardt, Thénard, Dulong, Petit, et tous les autres chimistes français, allemands, anglais, suédois, américains, qui ont tant contribué aux progrès de la chimie, se hâtèrent de bâtir l'édifice dont les matériaux étaient depuis des siècles entre les mains de tout le monde, mais dont l'architecte n'était arrivé que fort tard.

Les théories des ***proportions multiples***, des ***équivalents***, des ***poids atomiques***, de l'***isomorphisme***, etc., etc., se dégagèrent peu à peu des faits nombreux et bien étudiés que la nouvelle école se hâtait de recueillir. La chimie prit la forme rigoureuse des sciences mathématiques; ses résultats, représentés algébriquement, permirent de calculer *à priori* des réactions inconnues que l'expérience parvint plus tard à réaliser. Enfin certaines lois, découvertes d'abord, et qui paraissaient générales, devinrent des cas particuliers de lois douées d'une généralité beaucoup plus grande, et la chimie manifesta cette tendance vers l'unité de ses principes, qui est le caractère le plus certain de la perfection d'une doctrine.

Parvenu à l'époque où la science se dégage enfin du chaos de l'empirisme, il nous serait impossible d'en écrire l'histoire et les vicissitudes, sans résumer tous les travaux qui ont été faits depuis le commencement du XIXe siècle; or un tel résumé est impossible : il suffit de jeter un coup d'œil sur les publications périodiques dont la chimie a été, et chaque jour est encore l'objet, pour s'apercevoir immédiatement de l'inutilité des efforts que l'on pourrait tenter dans ce sens. Nous n'essayerons donc pas de renfermer dans quelques pages ce qui remplit de nombreux volumes. L'histoire de la chimie s'identifie d'ailleurs à présent avec la chimie elle-même. Tout le monde est d'accord sur ce que l'on peut, sur ce que l'on doit découvrir. Les dissensions en matière de théorie se réduisent à des questions de détail, à l'emploi d'un mot à la place d'un autre, à l'interprétation d'une analyse.

Quant aux applications industrielles, elles progressent en même temps que la science : les perfectionnements apportés à la théorie rejaillissent en définitive sur les applications, et le savant qui n'*invente rien* d'immédiatement applicable n'en sert pas moins l'industrie.

G. GOVI.

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE CHIMIE

CHAPITRE Ier. — GÉNÉRALITÉS.

I. Préambule.—La chimie est difficile à définir par une de ces phrases nettes et précises dont les mathématiques ont le précieux privilége ; c'est plutôt par des exemples que l'on peut parvenir à faire comprendre son but et ses moyens. Nous choisirons le suivant : Il est une variété de laiton dont la ressemblance avec l'or est si parfaite qu'on lui a donné le nom de *similor*, et qu'on s'en sert pour fabriquer de faux bijoux ; mais cette similitude n'est qu'apparente et si nous comparons une lame de chacun de ces métaux, bien des moyens nous permettront de les distinguer l'une de l'autre.

Si, par exemple, nous venons à chauffer dans des creusets, à l'abri de l'air, les deux matières dans le même foyer, le laiton sera fondu longtemps avant que l'or ait commencé à se liquéfier, et il faudra élever considérablement la température pour mettre ce métal en fusion. Quand ces métaux convenablement refroidis auront repris l'état solide, nous les retrouverons dans leur état primitif, sans que leur couleur, leur éclat, leur sonorité, leur poids et en général aucune de leurs propriétés aient été modifiés.

La densité considérable de l'or nous servira encore à les différencier ; en effet, si nous plaçons sur les deux plateaux d'une balance des lames de dimensions aussi égales que possible de chacun de ces deux métaux, nous verrons la lame d'or entraîner rapidement le plateau sur lequel elle repose, ce qui nous amènera de nouveau à conclure que ces substances d'apparence si semblable sont, en réalité, fort différentes, et que l'une n'a de l'or que l'aspect extérieur. Il est inutile d'ajouter que ni l'une ni l'autre de ces expériences n'amène la plus légère altération dans la nature, le poids, enfin dans aucun des caractères de ces métaux.

La facilité diverse avec laquelle ces corps se réduisent en lames et s'étirent en fils, leur dureté très-différente, nous conduiront à des conclusions identiques ; nous constaterons en outre, après chacun de ces essais, que les métaux n'ont pas subi de modifi-

cations dans leurs propriétés essentielles et qu'ils ont conservé leurs caractères généraux et leur poids initial.

Mais modifions le genre de nos essais; prenons ces mêmes lames métalliques et plongeons-les séparément dans le mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique connu dans le commerce sous le nom d'*eau régale;* le laiton s'attaquera avec violence, des vapeurs rouges intenses s'échapperont du liquide et le métal disparaîtra en communiquant à celui-ci une teinte d'un beau vert émeraude. Avec l'or, l'action sera lente, l'eau régale réagira en produisant encore des vapeurs rouges, mais elles seront peu intenses, et la liqueur où l'or finira par se dissoudre présentera, non pas une nuance verte, mais une couleur jaune foncé.

Nous arrivons donc une fois de plus à cette conclusion que les métaux sont loin d'être identiques; cependant les phénomènes qui viennent de se réaliser ne peuvent être confondus avec les précédents.

Après avoir fondu, pesé, laminé, étiré en fils les métaux, nous les retrouvions toujours avec leurs propriétés primitives, et leur nature n'avait subi aucune altération; maintenant, au contraire, il est loin d'en être ainsi. Le laiton et l'or n'existent plus, et nul ne serait tenté de trouver le plus léger trait de ressemblance entre ces liquides aux couleurs différentes et ces métaux semblables qui leur ont donné naissance.

Tout à l'heure, nos essais n'altéraient pas sensiblement le poids des substances; maintenant leur matière semble s'être annihilée, puisque l'eau régale où nous les avons placées est parfaitement limpide. Enfin ces nouveaux phénomènes ne sont pas momentanés comme les précédents, car l'or et le laiton ne se déposent pas au fond des liquides où ils sont dissimulés, et nous ne parviendrions pas non plus à les en extraire, si nous chauffions ces liquides pour chasser l'excès d'acide qu'ils contiennent; nous trouverions, il est vrai, un résidu solide; mais il serait terne, pulvérisable, soluble dans l'eau; brun avec l'or, vert avec le laiton; ces résidus ne ressembleraient nullement aux métaux qui les ont produits et leur poids ne présenterait aucune analogie avec le poids primitif de ceux-ci.

11. Phénomènes et combinaisons chimiques.—C'est à l'examen de ces derniers phénomènes que le chimiste réserve toute son attention; c'est à eux qu'il donne le nom de *phénomènes chimiques*, et, quand ils se réalisent, il dit qu'il s'est formé une *combinaison chimique*.

Quant à ceux dont l'étude nous a occupé en premier lieu, ils n'ont pour lui qu'un intérêt moindre, et comme ils sont du ressort de la physique, on les désigne sous le nom de *phénomènes physiques.*

Toute confusion entre eux est impossible, car les premiers sont transitoires, ne sont jamais accompagnés d'un changement radical dans les propriétés ni dans les poids des corps, tandis que les seconds donnent naissance à des substances particulières douées d'une existence propre et durable, et qui par leurs poids et tous leurs caractères diffèrent nettement de celles qui les ont produites.

Nous voyons chaque jour des combinaisons chimiques se réaliser sous nos yeux; la nature nous en montre, à chaque instant, en voie d'exécution. Le fer qui se rouille, le cuivre que ronge le vert-de-gris, le charbon qui brûle en sont des exemples pris parmi des milliers d'autres; chacune de ces opérations est accompagnée encore de la variation dans les poids, qui est le caractère essentiel de la combinaison, car la rouille et le vert-de-gris pèsent plus que le fer et le cuivre, et le charbon disparaît presque complétement dans nos foyers.

Se crée-t-il donc ou se perd-il de la matière par le fait de la combinaison? Certainement non, et les apparences sont trompeuses. Comme l'a dit Lavoisier, « rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature. »

La rouille est du fer dans lequel sont venus se fixer de l'air et de l'eau; et si l'on parvient à déterminer les quantités de fer, d'air et d'eau qui les constituent, on trouve que la somme de leurs poids est exactement égale au poids de la rouille. Le vert-de-gris nous offrirait exactement les mêmes résultats, et si le charbon semble disparaître dans nos foyers, c'est que sa substance s'unit à un principe actif que l'air renferme, pour donner naissance à de l'acide carbonique et à d'autres produits gazeux que le tirage de la cheminée emporte dans l'atmosphère; ici, comme toujours, il y a équation parfaite entre, d'une part, le charbon et l'oxygène qu'il a fixé, et, d'autre part, les gaz qui résultent de cette union.

III. Définition de la chimie. — Il nous est facile maintenant de définir la *chimie.* Cette science traite des phénomènes qui se passent au contact des corps, alors qu'il en résulte une altération quelconque dans leur constitution et dans leur poids, quand ils réagissent les uns sur les autres pour produire ce que nous avons nommé des *combinaisons chimiques.*



C'est à ces combinaisons qu'elle borne son étude, elle ne se préoccupe pas des mélanges dans lesquels les corps s'unissent en conservant leur individualité propre.

Un exemple va nous faire comprendre les différences tranchées qui séparent le mélange de la combinaison. Si on prend de la poudre d'or, et si on l'agite aussi bien que possible avec du sable, on pourra toujours distinguer l'or au milieu des particules du sable (si la vue était insuffisante, on y parviendrait sans difficulté à l'aide d'une loupe). Il sera même facile de retirer l'or, en imitant les méthodes suivies dans les pays où les sables charrient de l'or, c'est-à-dire en lavant le mélange sur une planche inclinée, dans un courant d'eau, qui entraînera le sable et laissera le métal débarrassé de toute substance étrangère.

Il n'en sera pas de même si nous voulons retirer l'or du produit solide que nous avons obtenu en traitant ce métal par l'eau régale : en effet, le microscope sera impuissant à y déceler de l'or métallique ; bien mieux, l'examen de la substance avec cet appareil nous prouvera de la façon la plus incontestable qu'il n'y reste pas une trace de ce métal ; dans ce cas, il s'est formé une combinaison, tandis que l'or et le sable ne constituaient qu'un mélange.

Quand nous avons mêlé l'or avec le sable, il ne s'est manifesté dans la masse de ces corps aucun accroissement de température ; lorsqu'au contraire l'eau régale a réagi sur ce métal, il s'est développé une quantité de chaleur considérable, et si on avait plongé un thermomètre dans le liquide, il aurait indiqué une élévation de température pendant toute la durée de la combinaison. Cette production de chaleur est un fait caractéristique de l'action chimique, et elle ne se manifeste jamais par le seul mélange des corps.

Ce qui est vrai de la chaleur l'est aussi de l'électricité ; car si nous mettons le vase où s'opère une combinaison en rapport avec un de ces appareils nommés galvanomètres, qui sont employés pour déceler l'électricité comme l'est un thermomètre pour attester la production de la chaleur, nous constaterons un dégagement abondant de fluide électrique, tandis que le mélange des corps ne sera jamais accompagné d'un dégagement d'électricité.

On comprend dès lors qu'il est facile, dans la majeure partie des cas, de décider si deux corps que l'on réunit se sont simplement mélangés ou s'ils ont réagi l'un sur l'autre pour former un composé chimique.

Les quantités de chaleur et d'électricité qui résultent des actions

chimiques sont très-considérables, et la température s'élève souvent assez pour produire des phénomènes lumineux d'une grande intensité. C'est elles qui sont les sources de chaleur les plus employées, et, pour n'en citer qu'un exemple, nous dirons que lorsqu'un combustible dégage de la chaleur, celle-ci est due à la combinaison du charbon ou d'un autre principe combustible avec le principe actif de l'air qui nous entoure.

C'est aux actions chimiques que nous recourons aussi quand nous avons besoin d'électricité, et les piles, ces instruments dont les arts tirent aujourd'hui un parti si avantageux, ne produisent des dégagements électriques qu'à cause des réactions qui se développent entre les substances qui les constituent.

IV. Affinité.—Un grand nombre de savants ont cherché à preciser la cause qui produit la combinaison; elle est restée à peu près inconnue dans sa nature intime; cependant, afin de rendre plus facile l'interprétation des faits, on lui a donné un nom, celui d'*affinité*, et quand deux corps se combinent, on dit que c'est en vertu de la force d'*affinité*, ou, plus simplement, parce qu'ils ont de l'affinité l'un pour l'autre.

V. Corps simples et composés —Il ressort de ce que nous avons dit précédemment que toute action chimique est nécessairement accompagnée d'une altération profonde des substances réagissantes et de la production d'un nouveau corps; faut-il en conclure qu'une fois la combinaison opérée, leur matière a disparu, et qu'il est impossible de les retirer du composé où elles ont pénétré? Nullement; et si nous nous reportons à notre premier exemple, nous verrons qu'il est très-facile d'extraire l'or du composé où nous l'avons fait entrer.

Si, en effet, on dissout dans l'eau le résidu sec provenant de l'action de l'eau régale sur l'or et si on y introduit une lame de fer, on verra bientôt une poudre brune se déposer sur celle-ci; et si on la recueille avec soin, si on la fond, on retrouvera l'or avec ses caractères et son poids primitifs.

Le même essai, tenté sur le résidu laissé par la solution du laiton dans l'eau régale, nous fournirait de même une poudre qui, fondue, reproduirait encore un métal; mais celui-ci n'aurait ni la couleur, ni le poids du laiton employé : il serait rouge, formé de cuivre pur et ne représenterait qu'une fraction du poids de laiton dissous.

La matière s'est-elle donc transformée? Y a-t-il eu perte dans les poids, contrairement à l'axiome de Lavoisier? Il n'en est rien; car un examen plus attentif nous montrerait que la liqueur renferme encore du zinc qui n'en a pas été précipité comme le cuivre par l'action du fer; et, si par un procédé quelconque nous retirions et fondions ce zinc avec le cuivre, nous obtiendrions un métal dont le poids et tous les caractères seraient identiques à ceux du laiton sur lequel on a opéré.

Ce fait prouve que le laiton est une substance très-différente de l'or; que ce dernier ne renferme qu'une seule espèce de matière, tandis que le laiton est, au contraire, un assemblage complexe de cuivre et de zinc. Cette distinction, très-importante à établir, justifie le nom de *corps simple* qu'on donne à l'or et aux substances d'où on ne peut retirer qu'une matière unique, et celui de *corps composé* qu'on réserve à ceux tels que le laiton, la rouille, le vert-de-gris, l'acide carbonique, où se trouvent réunis plusieurs corps simples.

Nous avons fait usage, dans les essais précédents, de certaines substances, telles que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, etc., que nous avons fait agir sur les métaux que nous nous étions proposé de reconnaître; ces agents ont subi eux-mêmes une altération, car une partie de leur substance s'est combinée à l'or et au laiton; c'est pourquoi nous les nommons *réactifs*. Le chimiste donne le nom d'*analyse* à l'opération semblable à celle que nous venons d'exécuter, par laquelle nous avons séparé le cuivre du zinc; il peut ou recueillir et peser les éléments qui entrent dans une combinaison, et alors il exécute une analyse *quantitative*, ou bien il se contente de déterminer la nature de ces principes, et alors il fait une *analyse qualitative*. S'il fait l'opération inverse, s'il fond le zinc et le cuivre pour refaire du laiton, il exécute une *synthèse*.

VI. Cohésion. — Puisque le but principal de la chimie est d'étudier les combinaisons que les corps forment entre eux, il est très-important de déterminer les causes qui influent sur l'affinité. On peut presque toujours les ramener à une seule, que nous nommons la *cohésion*, c'est-à-dire la force qui détermine l'agrégation plus ou moins énergique des molécules des corps.

Cette cohésion, par son énergie variable, produit les divers états de la matière; chacun sait que les corps sont solides, liquides ou gazeux, et que la force qui unit les molécules, très-grande dans les solides, plus faible dans les liquides, est nulle ou même né-

gative dans les gaz, puisque dans ce cas elles sont dans un état de répulsion continuelle.

La cohésion, très-forte dans les solides, y présente cependant des degrés; il suffit de rappeler, en effet, la facilité avec laquelle se rompt un pain de craie, la difficulté qu'on éprouve lorsqu'on veut briser un morceau de bois et l'impossibilité où l'on est de partager en deux, à la main, un barreau de fer même très-mince.

Un corps n'affecte pas exclusivement un des trois états; il peut les prendre tous. L'eau, par exemple, que nous voyons geler durant l'hiver, qui coule liquide à la surface de la terre pendant la majeure partie de l'année, est trop connue à l'état de vapeur par les services qu'elle rend dans l'industrie pour qu'il nous soit nécessaire d'insister sur ce point; nous dirons donc d'une façon générale que tous les corps, peuvent ou pourront, quand on les aura placés dans des conditions convenables, affecter les trois états.

Le calorique est l'agent qui fait varier la cohésion des corps. Personne n'ignore en effet que la glace fond quand la température s'élève, et que, pour réduire l'eau en vapeur, il suffit de l'échauffer. Mais si on peut, en ajoutant du calorique à un corps solide, l'amener successivement à l'état liquide et à l'état gazeux, on est naturellement conduit à penser que le refroidissement d'un liquide ou d'une vapeur amènera la formation d'un corps solide; c'est ce qui arrive en effet. La production de la glace pendant l'hiver, celle de l'eau liquide qui se condense dans nos machines à vapeur, en sont des preuves journalières.

Ceci bien établi, nous dirons, en règle générale, que plus la cohésion sera grande, moins l'affinité aura de force, et, réciproquement, que moins la première sera énergique, plus la seconde aura d'intensité.

Puisque la chaleur s'oppose à la cohésion et tend à la détruire, elle doit augmenter l'affinité, et nous devons nous attendre à trouver dans cet agent un aide précieux pour produire des combinaisons chimiques : c'est ce que l'expérience confirme; ainsi l'eau n'attaque le fer à la température ordinaire qu'avec la plus grande lenteur; tandis qu'il suffit de diriger de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge, pour qu'aussitôt celle-ci soit décomposée et le fer oxydé. Le soufre et le plomb peuvent rester indéfiniment en contact sans s'altérer; mais si l'on chauffe ce mélange, une combinaison sera le résultat immédiat de l'élévation de la température. Le fer et le cuivre ne sont que faiblement atta-

qués par le chlore à la température ordinaire; mais sitôt que l'on introduit dans le chlore sec une spirale de fer ou de cuivre légèrement chauffée, la réaction a lieu et se poursuit jusqu'à l'absorption complète du gaz.

Dans le second exemple, la réaction a été singulièrement activée, parce que le soufre a pris l'état liquide; elle l'a été, dans le troisième, parce que les combinaisons entre le chlore et le fer ou le cuivre se sont trouvées à une température assez élevée pour entrer elles-mêmes en fusion.

Cette influence de la chaleur est générale; nous verrons sans cesse l'état solide, c'est-à-dire celui où la cohésion est la plus forte, s'opposer à l'action chimique; et à peine cite-t-on quelques exemples où des corps solides réagissent l'un sur l'autre; la chaux et le sel ammoniac en sont pourtant un très-saillant, car leur simple contact suffit pour dégager du gaz ammoniac.

L'état liquide est, au contraire, comme nous venons de le voir, éminemment propre à la combinaison; aussi, lorsqu'on veut unir deux substances, cherche-t-on toujours à les amener à l'état liquide; on y arrive par deux moyens distincts :

1° *Par la fusion.*—Le soufre et le cuivre, mélangés aussi intimement que possible, ne s'unissent pas à froid; mais si on chauffe légèrement ces deux corps, on voit l'action se produire dès que le soufre a pris l'état liquide; à ce moment la température s'élève assez pour produire un phénomène d'incandescence très-remarquable; quelques instants suffisent pour faire disparaître le soufre et le cuivre libres, et opérer la formation d'un composé renfermant ces deux substances à l'état de combinaison intime.

2° *Par la dissolution.*—Le bicarbonate de soude et l'acide tartrique secs peuvent rester indéfiniment en contact sans altération; mais il suffit d'ajouter quelques gouttes d'eau pour qu'un dégagement tumultueux se produise immédiatement. Le gaz qui se forme dans ces conditions est de l'acide carbonique. (Chacun sait le parti qu'on tire de cette double propiété pour la fabrication de l'eau de Seltz artificielle.)

Ce qui s'est passé ici est très-simple : les deux substances employées jouissent de la propriété, quand on les mêle avec l'eau, de pénétrer dans l'intérieur de ses molécules sans en altérer la transparence, ou, pour se servir du mot usité, de s'y *dissoudre*. Par le fait de cette dissolution dans l'eau, leur cohésion est diminuée, et leur affinité augmente assez pour qu'ils s'unissent et forment une combinaison.

Remarque. Nous avons vu précédemment que l'or disparaît dans l'eau régale comme l'acide tartrique disparaît dans l'eau ; mais il faut bien se garder de confondre ces deux actions, qui, de prime abord, paraissent être identiques : la première est, comme nous l'avons montré, une combinaison ; il nous reste à prouver que la seconde n'est autre chose qu'un mélange.

Si on prend en effet de l'acide tartrique dissous dans l'eau, et si on évapore cette solution, c'est-à-dire si l'on fait disparaître l'eau en la réduisant en vapeurs, on trouve, comme produit de la concentration de la liqueur, une matière solide qui est l'acide tartrique. On peut recommencer plusieurs fois la dissolution de ce corps, sans que le résultat de l'évaporation donne jamais autre chose que l'acide tartrique. C'est donc avec raison qu'on doit éviter de confondre cette opération avec la combinaison ; car la concentration du produit obtenu en dissolvant l'or dans l'eau régale nous laisse un résidu qui n'est pas de l'or, mais une combinaison de ce métal avec le chlore (un des éléments de l'acide chlorhydrique), tandis que l'évaporation de la solution d'acide tartrique fournit toujours de l'acide tartrique comme unique résidu. Dans le premier cas, il y a réaction chimique ; dans le second, au contraire, il n'y a que mélange.

Un caractère très-important empêche de confondre la dissolution avec la combinaison ; c'est encore la chaleur qui le fournit ; non-seulement lorsqu'un corps se dissout dans un autre il n'y a pas élévation de température, mais encore il se produit une absorption de chaleur qui peut quelquefois devenir considérable. On tire même parti dans les arts et dans les laboratoires du refroidissement occasionné par la dissolution, pour produire des mélanges frigorifiques.

La combinaison s'opère généralement entre des corps dissemblables, et on peut dire que plus ils sont différents, plus on a de chance de les voir réagir et former des combinaisons stables ; le contraire arrive pour la dissolution, et l'on remarque toujours que les substances qui se dissolvent possèdent des propriétés semblables ou voisines à celles de leurs dissolvants : ainsi l'eau dissout les sels qui comme elle contiennent beaucoup d'oxygène ; le sulfure de carbone est le dissolvant du soufre ; l'oxyde de plomb celui des oxydes ; le mercure celui des métaux ; l'alcool, l'éther et la benzine, ceux des principes qui, comme eux, renferment beaucoup d'hydrogène et de charbon.

VII. Cristallisation. — Quand un corps passe de l'état liquide

ou gazeux à l'état solide, il se produit des phénomènes très-intéressants dont le chimiste tire un trop grand parti pour que nous n'en parlions pas ici.

Si le passage d'un état à l'autre est brusque, rapide, la substance se dépose en grains confus et pulvérulents qui ne présentent aucune régularité et qu'on nomme pour cette raison *amorphes ;* mais si le changement d'état est lent, le corps, dont les molécules ont le temps de se réunir et de se grouper suivant des lois naturelles, se solidifie en affectant des formes géométriques, et on dit alors qu'il est *cristallisé ;* chaque fragment est ce que l'on appelle un *cristal.*

Les formes cristallines sont terminées par des faces planes, et à chacune correspond, dans un cristal isolé et complet, une autre face qui lui est exactement parallèle. Les cristaux présentent toujours des angles saillants ; et si quelquefois on rencontre des angles rentrants dans une masse cristallisée, ce fait tient à l'accolement des cristaux entre eux.

Pour faire cristalliser un corps, il faut l'obtenir soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux, et le placer dans des conditions telles qu'il se refroidisse avec lenteur. Trois procédés peuvent être employés : la fusion, la dissolution et la volatilisation.

1° *La fusion.* — Un des plus beaux exemples de cristallisation par fusion nous est fourni par les géodes que produit le bismuth, et qui présentent à la surface de leurs lamelles cubiques les nuances de l'arc-en-ciel. Pour les obtenir, on fond le bismuth dans un vase en terre ou en fonte et on le laisse refroidir ; quand une croûte mince s'est formée à la surface, on y pratique une ouverture avec une tige en fer, et on laisse écouler le bismuth qui ne s'est pas encore solidifié au centre ; on trouve alors les parois du vase tapissées de lames régulières que l'action de l'air oxyde ensuite à la surface et nuance des teintes si riches que présentent les cristaux de ce métal.

Le soufre, l'antimoine et beaucoup de métaux s'obtiennent à l'état cristallisé par un moyen identique.

2° *La dissolution.*— Nous avons vu plus haut ce qu'on entendait par *dissolution :* c'est un moyen de diviser les molécules des corps, en les amenant à l'état liquide au sein d'un véhicule approprié.

Les sels sont, à de rares exceptions près, plus solubles à chaud qu'à froid ; aussi, lorsqu'on veut les faire cristalliser par ce moyen, on les dissout à chaud dans une quantité de dissolvant telle que tout le sel n'y puisse pas rester dissous à la température ordinaire.

Lorsque la dissolution est complète, on laisse refroidir, l'excès de sel se dépose par le refroidissement, et si on a soin d'opérer avec lenteur, la matière affecte en se solidifiant des formes cristallines.

Si le sel est dissous dans une quantité d'eau trop grande pour qu'il puisse se déposer par le refroidissement, on evapore le dissolvant jusqu'à ce que l'excès en ait été chassé, et la cristallisation a lieu.

Lorsqu'on veut, dans les laboratoires, préparer des cristaux à l'état isolé et parfaitement réguliers, on se sert du procédé suivant, dû à Leblanc :

On cherche un petit cristal régulier et on le place au fond d'un vase rempli d'une dissolution presque saturée de la même substance, qu'on abandonne à l'évaporation spontanée. Il se dépose avec une grande lenteur des molécules solides qui recouvrent le cristal primitif, et si on prend le soin de retourner celui-ci à intervalles égaux, de manière que chaque face serve de support au reste pendant le même temps, on obtient un cristal régulier et dont le volume peut être considérable.

Cette dernière condition étant difficile à réaliser, on préfère généralement suspendre le cristal dans l'eau-mère au moyen d'un fil ; le dépôt a lieu plus uniformément, et la trace du fil se distingue à peine si on a eu soin de le choisir d'une matière assez résistante pour qu'il ne soit pas trop gros.

3° *La volatilisation.*—La majeure partie des corps fond avant de se vaporiser ; quelques-uns cependant, tels que l'iode et l'arsenic, prennent dans les circonstances ordinaires l'état gazeux avant de devenir liquides. Pour ceux-là, quand on veut les obtenir cristallisés, on a recours à la condensation lente de leurs vapeurs.

Si on chauffe dans une cornue en grès l'arsenic mêlé de terre que livre l'industrie, l'arsenic se réduit en vapeurs et vient se déposer, sous forme de magnifiques tétraèdres, dans le col du vase, qui est refroidi par le contact de l'air extérieur.

Le procédé par volatilisation est souvent employé pour la purification des corps. C'est ainsi qu'on raffine le soufre, qui nous arrive de Sicile mélangé à des matières terreuses. La cristallisation est utilisée de même, soit pour purifier les corps, soit pour en déterminer la nature et la pureté.

Quand on examine les cristaux d'une même substance, on reconnaît que tous sont identiques, lorsque la cristallisation a été opérée dans les mêmes conditions, et que, si elle a eu lieu dans des circonstances différentes, ces formes ne sont pas absolument distinctes, mais qu'elles peuvent être aisément ramenées à un

même type d'où elles dérivent toutes. On comprend dès lors qu'il soit possible de reconnaître une substance par le simple examen de ses cristaux et que ce moyen soit précieux pour la détermination de la nature des corps. Tel est le but de la cristallographie. (*V. Cristallographie.*)

ALF. RICHE.

CHAPITRE II.—NOMENCLATURE.

« Toute science physique est formée de trois choses : la série « des faits qui constituent la science, les idées qui les rappellent, « les mots qui les expriment. Le mot doit faire naître l'idée, « l'idée doit peindre le fait : ce sont trois empreintes d'un même « cachet; et comme ce sont les mots qui conservent les idées et « qui les transmettent, il en résulte que l'on ne peut perfectionner « le langage sans perfectionner la science, ni la science sans le « langage. » (LAVOISIER, *Tr. de ch.*, I, p. 6, 2e éd.)

C'est d'après ces principes que la nomenclature chimique fut créée par une commission de l'Académie des sciences, vers la fin du siècle dernier, après les découvertes qui fondèrent la chimie moderne.

Elle a pour objet de représenter, à l'aide d'un petit nombre de signes, toutes les combinaisons qui peuvent résulter de l'union des 61 corps simples aujourd'hui connus. Elle repose sur ce principe fondamental que le nom d'un corps composé doit exprimer sa composition et être formé au moyen des noms de ses éléments. Complétée sur quelques points, enrichie par Berzélius d'un système de symboles représentatifs des équivalents, cette nomenclature régit encore aujourd'hui la chimie minérale.

Voici quels sont les usages et les conventions adoptés dans la nomenclature des corps simples et de leurs composés binaires et ternaires :

I. CORPS SIMPLES. — Les noms des corps simples sont le point de départ de tous les autres; ils n'ont rien de systématique. On les a tirés soit de la tradition, soit de quelque propriété saillante, soit de quelque circonstance d'origine; plusieurs ont été forgés d'une manière tout à fait arbitraire.

Ainsi l'on a conservé les noms des métaux et des corps usuels : fer, cuivre, or, argent, mercure, soufre, etc.;

Le chlore, le brôme, l'iode, sont dénommés d'après leur couleur et leur odeur (χλωρὸς, verdâtre; ἰωδὴς, violet; βρωμὸς, odeur désagréable);

L'oxygène, d'après sa propriété de former la plupart des acides, l'hydrogène, d'après sa propriété de former l'eau;

Le potassium, le sodium, etc., d'après leur origine (métaux de la potasse, de la soude, etc.);

Le nom du sélénium est tiré de σεληνή (lune); celui du tellure, de *tellus* (terre); ceux du niobium et du tantale ont une origine mythologique, etc., etc.

On réunit sous la dénomination de *métalloïdes* les corps suivants :

Oxygène.	Brôme.	Sélénium.	Bore.
Hydrogène.	Iode.	Tellure.	Silicium.
Azote.	Fluor.	Phosphore.	Carbone.
Chlore.	Soufre.	Arsenic.	

Ces corps, unis à l'oxygène ou à l'hydrogène, constituent la plupart des acides; aucun de leurs oxydes ne joue le rôle de base; enfin, tous les gaz, sauf un, sont formés par les métalloïdes libres ou combinés entre eux.

Les autres corps sont les *métaux;* on en compte 46 dont voici la liste :

Potassium.	Didyme.	Tantale.	Bismuth.
Sodium.	Yttrium.	Niobium.	Plomb.
Lithium.	Erbium.	Titane.	Mercure.
Calcium.	Terbium.	Antimoine.	Argent
Baryum.	Zirconium.	Étain.	Or.
Strontium.	Norium.	Uranium.	Platine.
Magnésium.	Fer.	Cobalt.	Palladium.
Glucium.	Chrôme.	Nickel.	Iridium.
Aluminium.	Manganèse.	Zinc.	Rhodium.
Thorium.	Vanadium.	Cadmium.	Osmium.
Cérium.	Tungstène.	Cuivre.	Ruthénium.
Lanthane.	Molybdène.		

Les métaux se distinguent par leurs caractères physiques et par la propriété de former avec l'oxygène des combinaisons basiques; plusieurs forment en outre des acides. Les métaux ne se combinent pas en général avec l'hydrogène.

II. Corps composés.—Les noms des corps composés se déduisent des noms des corps simples qui les constituent, à l'aide d'un petit nombre de conventions.

Ces conventions sont relatives : 1° aux combinaisons binaires que les métalloïdes et les métaux forment avec l'oxygène, et aux

combinaisons ternaires formées par l'union de deux composés binaires ayant un élément commun, l'oxygène;

2° Aux combinaisons binaires que les corps simples forment avec l'hydrogène;

3° Aux combinaisons binaires que forme un métalloïde soit avec un métal, soit avec un autre métalloïde, et aux combinaisons ternaires formées par l'union de deux composés binaires ayant un élément commun autre que l'oxygène;

4° Aux combinaisons binaires que les métaux forment les uns avec les autres.

Composés binaires oxygénés. — Les combinaisons binaires que les corps simples forment avec l'oxygène sont les mieux connues et les plus importantes de toutes. Un corps simple uni à l'oxygène peut former soit un *oxacide* ou *acide* proprement dit, corps composé apte à s'unir aux bases; soit un *oxyde*. Un acide combiné avec un oxyde produit un sel.

Voici comment on forme les noms de ces divers composés :

1° *Acides*. On les désigne en faisant suivre le mot acide du nom du métalloïde qui s'unit à l'oxygène, et en ajoutant à ce nom la syllabe *ique :*

Le silicium et l'oxygène forment l'acide *silicique;*
Le bore et l'oxygène forment l'acide *borique;*
Le fer et l'oxygène forment l'acide *ferrique.*

Si un corps simple forme avec l'oxygène deux acides, on les désigne en faisant suivre le mot acide du nom du corps terminé en *eux* pour le moins oxygéné, en *ique* pour le plus oxygéné.

Acide *arsénieux*, } acides formés d'arsenic et d'oxygène.
Acide *arsénique*, }

Si un corps simple forme avec l'oxygène trois, quatre et même cinq combinaisons, on peut les désigner en groupant les syllabes *per*, *hypo*, *ique* et *eux*, conformément à l'exemple suivant :

Acide *perchlorique* ou *hyperchlorique*, }
— *chlorique*, }
— *hypochlorique*, } acides formés de chlore et d'oxygène.
— *chloreux*, }
— *hypochloreux*. }

2° *Oxydes*. On désigne plus spécialement sous le nom d'*oxydes* celles des combinaisons des corps simples avec l'oxygène qui ne s'unissent pas aux bases.

Ces oxydes sont de trois espèces :

Oxydes basiques ou *oxybases*, aptes à se combiner aux acides;

Oxydes indifférents;

Oxydes salins, lesquels peuvent être regardés comme formés par l'union d'un acide et d'un oxyde basique, tous deux produits par le même métal.

La nomenclature n'établit aucune différence entre ces trois espèces d'oxydes.

Pour désigner l'un d'eux, il suffit de faire suivre le mot oxyde du nom du corps simple uni à l'oxygène; tantôt on ajoute à ce nom la syllabe *ique* : oxyde *zincique*, tantôt on se borne à le faire précéder de la particule *de* : oxyde *de zinc*.

Si le corps simple forme avec l'oxygène deux oxydes, on désigne le plus oxygéné par la syllabe *ique*, le moins oxygéné par la syllabe *eux* :

Oxyde *ferrique*, } oxydes formés de fer d'oxygène.
Oxyde *ferreux*,

Oxyde *cuivrique*, } oxydes formés de cuivre et d'oxygène.
Oxyde *cuivreux*,

S'il existe trois oxydes formés par un même corps simple, on désigne sous le nom d'*oxyde* l'oxyde principal; sous le nom de *sous-oxyde*, l'oxyde moins oxygéné, et sous le nom de *peroxyde*, l'oxyde plus oxygéné :

Sous-oxyde de plomb.
Oxyde de plomb,
Peroxyde de plomb.

On a employé dans certains cas les noms de *protoxyde*, *sesquioxyde* (sesqui $= 1\frac{1}{2}$), *bioxyde*, etc., lesquels désignent non-seulement les degrés croissants d'oxydation, mais encore le rapport pondéral entre les quantités d'oxygène combinées à un même poids de l'autre corps simple :

Protoxyde de manganèse, }
Sesquioxyde de manganèse, } formés de manganèse et d'oxygène.
Bioxyde de manganèse, }

Protoxyde d'azote, } formés d'azote et d'oxygène.
Bioxyde d'azote,

Il est utile de remarquer ici qu'un même corps simple peut s'unir avec l'oxygène dans un grand nombre de proportions et donner naissance à la fois à des oxydes et à des acides; ces derniers corps sont les plus oxygénés. La nomenclature de toutes ces combinaisons se déduit des règles précédentes, comme on va le voir dans deux exemples relatifs à l'azote et au manganèse :

L'azote uni à l'oxygène forme deux oxydes indifférents :

Le protoxyde d'azote.
Le bioxyde d'azote.

et trois acides :

L'acide azoteux,
L'acide hypoazotique,
Et l'acide azotique.

Le manganèse uni à l'oxygène forme deux oxydes basiques :

Le protoxyde de manganèse.
Le sesquioxyde de manganèse.

un oxyde indifférent :

Le bioxyde de manganèse.

et deux acides :

L'acide manganique,
Et l'acide permanganique.

L'usage a consacré quelques exceptions aux règles qui précèdent; nous citerons seulement celles qui concernent un acide et divers oxydes, lesquels conservent les noms qu'ils possédaient avant la nomenclature chimique. Certains corps découverts depuis sont rentrés dans la même exception :

On dit :

Silice, au lieu d'acide silicique, corps formé de silicium et d'oxygène;

Eau, au lieu	d'oxyde	d'hydrogène.
Potasse,	—	de potassium.
Soude,	—	de sodium.
Lithine,	—	de lithium.
Chaux,	—	de calcium.
Strontiane,	—	de strontium.
Baryte,	—	de baryum.
Magnésie,	—	de magnésium.
Alumine,	—	d'aluminium.
Glucine.	—	de glucinium, etc.

Composés ternaires oxygénés. Sels.— Un acide combiné avec un oxyde constitue un *sel*, composé ternaire formé par l'union de deux composés binaires ayant un élément commun, l'oxygène.

On forme le nom d'un sel en supprimant le mot acide, remplaçant la terminaison *ique* par *ate*, ou *eux* par *ite*, et faisant suivre par le nom de l'oxyde basique.

Ainsi, l'acide sulfurique et l'oxyde de zinc forment du *sulfate d'oxyde de zinc;*

L'acide sulfureux combiné avec l'oxyde de zinc forme du *sulfite d'oxyde de zinc;*

Le *chlorate d'oxyde de cuivre* est une combinaison d'acide chlorique et d'oxyde de cuivre.

Au lieu de désigner la base, dans le sel, par le nom de l'oxyde suivi du nom du métal, on a trouvé plus court de supprimer le mot oxyde et l'on dit :

Sulfate de zinc, au lieu de sulfate d'oxyde de zinc.
— de cuivre, — — de cuivre.
— d'argent, — — d'argent.
Azotate d'argent, au lieu d'azotate d'oxyde d'argent.
Azotite d'argent, au lieu d'azotite d'oxyde d'argent.

On peut encore, et le procédé est plus logique, faire suivre le mot *sulfate*, ou analogue, d'un adjectif formé par le nom du métal :

Sulfate zincique,
— cuivrique,
— argentique.

Si un métal possède deux oxydes basiques, on emploiera le nom de chacun d'eux dans la nomenclature :

On dira donc :

Sulfate ferreux,
— ferrique.

Si un acide s'unit à une base en plusieurs proportions, on indique ces proportions devant le nom du sel, à l'aide des particules *bi*, *tri*, *sesqui*, etc.

Sulfates..... { Sulfate de potasse. Bisulfate de potasse.
Carbonates. { Carbonate de soude. Sesquicarbonate de soude. Bicarbonate de soude.
Chrômates. { Chrômate de potasse. Bichrômate de potasse. Trichrômate de potasse.

Si un sel se combine avec une nouvelle proportion de la base qu'il renferme, on désigne le composé sous le nom de *sel basique;* ainsi l'azotate mercureux uni à une nouvelle proportion d'oxyde mercureux produit de l'*azotate mercureux basique.*

Deux sels formés par un même acide et deux oxydes différents peuvent s'unir et produire un *sel double:* le nom se forme en réunissant les noms des deux oxydes de ce composé à la suite du nom de l'acide : *sulfate double d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre*, formé par l'union du sulfate d'oxyde de zinc et du sulfate d'oxyde de cuivre.

COMPOSÉS BINAIRES HYDROGÉNÉS. — Les combinaisons binaires

que les corps simples forment avec l'hydrogène peuvent être acides, neutres ou basiques.

1° *Acides*. On désigne les premières sous le nom d'*hydracides*: on forme leur nom à l'aide du mot acide, suivi d'un mot composé des noms des deux éléments :

Acide chlorhydrique ou hydrochlorique, formé de chlore et d'hydrogène.

Acide brômhydrique ou hydrobrômique, formé de brôme et d'hydrogène.

Acide iodhydrique ou hydriodique, formé d'iode et d'hydrogène.

Acide fluorhydrique ou hydrofluorique, formé de fluor et d'hydrogène.

Acide sulfhydrique ou hydrosulfurique, formé de soufre et d'hydrogène, etc.

2° *Corps neutres*. Les autres composés hydrogénés se désignent à l'aide des noms de leurs deux éléments : tantôt on fait suivre le mot hydrogène d'un adjectif, tantôt on le remplace par celui d'*hydrure*, tantôt enfin on fait précéder le nom de l'hydrogène par le nom de l'autre corps simple dont on remplace la dernière syllabe par la terminaison *ure*.

Ainsi l'on peut dire :

Hydrogène phosphoré, hydrure de phosphore, ou *phosphure d'hydrogène*, pour désigner la combinaison du phosphore et de l'hydrogène ;

Hydrogène arsénié, hydrure d'arsenic ou *arseniure d'hydrogène*, pour désigner la combinaison d'arsenic et d'hydrogène.

S'il existe plusieurs combinaisons entre l'hydrogène et un même corps simple, on a recours à des conventions analogues à celles dont les combinaisons oxygénées ont été l'objet. Ainsi l'on dit :

Hydrogène protocarboné, ou protocarbure d'hydrogène.
— bicarboné, ou bicarbure d'hydrogène.

3° *Corps basiques*. L'azoture d'hydrogène a conservé son ancien nom d'ammoniaque; ce corps est la seule combinaison hydrogénée basique.

Composés ternaires hydrogénés. — Si deux composés hydrogénés binaires se combinent et donnent naissance à un composé ternaire, on désigne ce dernier composé à l'aide de conventions analogues aux précédentes.

Ainsi, la combinaison que l'acide chlorhydrique forme avec l'ammoniaque s'appelle *chlorhydrate d'ammoniaque ;*

La combinaison que l'hydrogène phosphoré produit avec l'acide brômhydrique se désigne sous le nom de *brômhydrate d'hydrogène phosphoré*, etc.

Hydrates.—L'eau ou oxyde d'hydrogène forme avec un grand nombre de corps simples ou composés des combinaisons particulières que l'on appelle *hydrates :*

Hydrate de chlore, combinaison de chlore et d'eau.

Hydrate d'acide chlorhydrique : combinaison d'eau et d'acide chlorhydrique.

Acide sulfurique monohydraté, bihydraté, trihydraté : combinaisons d'acide sulfurique avec une, deux, trois proportions d'eau.

Sulfate de soude hydraté, etc.

Composés binaires formés de deux corps simples quelconques.— Les combinaisons binaires que les métalloïdes forment avec les métaux et avec les métalloïdes autres que l'oxygène et l'hydrogène se dénomment en vertu des mêmes principes, au moyen des noms de leurs éléments; seulement on termine en *ure* le nom de l'un d'eux : c'est en général le nom du corps qui se manifeste comme l'élément électro-négatif, si l'on décompose le corps par la pile :

Chlorure de potassium,	combinaison de chlore	et de	potassium.
— d'argent,	—	—	d'argent.
— de cuivre,	—	—	de cuivre.
— de soufre,	—	—	de soufre.

On dit encore :

Chlorure potassique.
— argontique.
— cuivrique.
— sulfurique.

De même :

Sulfure de potassium,	combinaison de soufre	et de	potassium.
— de cuivre,	—	—	de cuivre.
— d'argent,	—	—	d'argent.
— de phosphore,	—	—	de phosphore.

De même :

Phosphure de calcium,	combinaison do phosphore	et do	calcium.
— d'hydrogène,	—	—	d'hydrogène.

De même :

Carbure de fer,	combinaison de carbone	et de	fer.
— d'hydrogène,	—		d'hydrogène.

Si un corps simple forme avec un autre deux composés, on peut employer les terminaisons *ique* et *eux*, comme pour les oxydes :

Chlorure phosphorique, — phosphoreux, } combinaisons de chlore et de phosphore.

Les composés binaires que certains métalloïdes, tels que le chlore, le brôme, l'iode, le fluor, forment avec les métaux, sont

extrêmement analogues aux sels, et sont désignés sous le nom de *sels haloïdes.*

Ainsi le chlorure de potassium, le brômure de potassium, l'iodure de potassium, et en général les chlorures, les brômures, les iodures sont des sels haloïdes.

COMPOSÉS TERNAIRES SULFURÉS, ETC.— Les composés binaires du soufre peuvent s'unir les uns avec les autres à la manière des composés oxygénés. On dit alors qu'ils jouent le rôle de *sulfacides* et de *sulfobases*, dont l'union forme un *sulfosel.*

Ainsi, le sulfure de carbone, ou *acide sulfocarbonique* s'unit au sulfure de potassium (sulfobase) et forme du *sulfocarbonate de sulfure de potassium* (sulfosel).

Le sulfure antimonique (sulfacide), combiné au sulfure de sodium (sulfobase), forme du *sulfantimoniate de sulfure de sodium* (sulfosel).

On a également distingué des *chloracides*, des *chlorobases*, des *chlorosels*, etc.

COMPOSÉS BINAIRES DES MÉTAUX ENTRE EUX. — Les combinaisons binaires que les métaux forment les uns avec les autres ont conservé l'ancien nom d'*alliages*. On fait suivre ce mot des noms des deux métaux combinés : *alliage de cuivre et de zinc.*

Les composés que le mercure forme avec les autres métaux ont également conservé leur ancien nom, celui d'*amalgame*. Ainsi l'on dit *amalgame d'argent* pour désigner un composé d'argent et de mercure.

Telles sont les principales conventions sur lesquelles repose le langage chimique. Malgré quelques diversités dans les terminaisons, malgré la conservation de quelques vieux usages, ce langage repose tout entier sur l'existence des corps simples et sur la désignation des corps composés par des noms qui expriment leur composition et, jusqu'à un certain point, leurs fonctions chimiques. On peut ainsi représenter tous les composés connus, à l'exception de ceux qui résultent de l'union du carbone avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, lesquels, plus nombreux que tous les autres réunis, et qui, désignés sous le nom de composés organiques, exigent l'emploi de conventions particulières.

III. SYMBOLES. A ce langage, on en a joint un autre, entièrement symbolique et dont la signification est à la fois plus précise et plus étendue.

Ce *symbolisme* consiste à représenter chaque corps simple par

une lettre majuscule suivie au besoin d'une lettre minuscule pour le spécifier.

Ces symboles sont les suivants :

MÉTALLOÏDES.

O. Oxygène.	Az. Azote.	Br. Brôme.	C. Carbone.
S. Soufre.	P. Phosphure.	I. Iode.	Si. Silicium.
Se. Sélénium.	As. Arsenic.	F. Fluor.	H. Hydrogène.
Te. Tellure.	Cl. Chlore.	B. Bore.	

MÉTAUX.

K. Potassium.	Di. Didyme.	Ta. Tantale.	Bi. Bismuth.
Na. Sodium.	Y. Yttrium.	Ni. Niobium.	Pb. Plomb.
Li. Lithium.	Er. Erbium.	Ti. Titane.	Hg. Mercure.
Ca. Calcium.	Ter. Terbium.	Sb. Antimoine.	Ag. Argent.
Ba. Baryum.	Zr. Zirconium.	Sn. Etain.	Au. Or.
Sr. Strontium.	No. Norium.	U. Uranium.	Pt. Platine.
Mg. Magnésium.	Fe. Fer.	Co. Cobalt.	Pd. Palladium.
Gl. Glucium.	Cr. Chrôme.	Ni. Nickel.	Ir. Iridium.
Al. Aluminium.	Mn. Manganèse.	Zn. Zinc.	R. Rhodium.
Th. Thorium.	V. Vanadium.	Cd. Cadmium.	Os. Osmium.
Ce. Cérium.	W. Tungstène.	Cu. Cuivre.	Rh. Ruthénium.
La. Lanthane.	Mo. Molybdène.		

Un composé binaire se représente au moyen d'une formule comprenant les symboles de ses deux éléments ; à la droite de ces symboles, de petits chiffres ou exposants indiquent dans quelle proportion de poids les corps simples sont combinés (voir *Équivalents*). L'exposant 1 ne s'indique pas.

HCl.	acide chlorhydrique.	SO^2.	acide sulfureux.
AzO.	protoxyde d'azote.	SO^3.	acide sulfurique.
AzO^2.	bioxyde d'azote.	CS^2.	sulfure de carbone.
AzO^3.	acide azoteux.	KS.	sulfure de potassium.
AzO^4.	acide hypoazotique.	Cu^2O.	protoxyde de cuivre.
AzO^5.	acide azotique.	Fe^2O^3.	sesquioxyde de fer.

Un composé ternaire se représente au moyen des symboles de ses éléments binaires, séparés par une virgule. On écrit l'élément électro-positif le premier :

KO,SO^3.	sulfate de potasse.
AgO,SO^3.	sulfate d'oxyde d'argent.
KO,SO^2.	sulfite de potasse.
KS,CS^2.	sulfocarbonate de sulfure de potassium.

Si l'on écrit un chiffre à gauche du symbole, il multiplie tout jusqu'à la virgule :

$2KO, 3CO^2$. sesquicarbonate de potasse.

exprime la même chose que

K^2O^2, C^3O^6.

Si l'on veut exprimer une réaction chimique, il suffit d'écrire à la suite les uns des autres les symboles des corps simples ou composés qui réagissent, en les séparant par le signe plus +; on écrit ensuite le signe d'égalité =, et on indique les corps produits dans le second membre de l'équation. La proportion de chaque corps simple doit être la même dans les deux membres, ce qui fournit une vérification.

Exemple. Le sulfate d'oxyde de cuivre, décomposé par l'azotate d'oxyde de baryum, produit du sulfate d'oxyde de baryum et de l'azotate d'oxyde de cuivre :

$$CuO,SO^3+BaO,AzO^5=BaO,SO^3+CuO,AzO^5.$$

On voit avec quelle facilité et avec quelle concision ces symboles expriment les phénomènes chimiques; ils montrent d'un seul coup d'œil quels sont les composés primitifs et les corps qui résultent de leur action réciproque; ils indiquent quels sont les composés binaires ou ternaires qui se conservent, s'échangent ou se décomposent; enfin nous allons voir qu'ils représentent non-seulement les corps qui réagissent mais leurs équivalents, c'est-à-dire les rapports de poids qui existent entre ces divers corps, tant simples que composés.

M. BERTHELOT.

CHAPITRE III.—ÉQUIVALENTS.

1. LOI DES POIDS. — Dans les phénomènes chimiques,

Le poids total des corps qui réagissent les uns sur les autres demeure constant :

« Rien ne se perd, rien ne se crée. »

Il est facile de vérifier cette loi fondamentale dans tous les cas où interviennent seulement des composés fixes à la température ordinaire. Faites agir à froid le mercure sur l'argent; l'argent se dissoudra dans le mercure, et le poids de l'amalgame formé représentera les poids réunis du mercure et de l'argent employés; distillez cet amalgame, le mercure se volatilisera, l'argent demeurera dans le vase distillatoire, et vous retrouverez les poids primitifs de l'argent et du mercure.

Mais, d'ordinaire, la loi se manifeste avec moins d'évidence. Ainsi voici deux exemples dans lesquels elle ne se démontre que par une analyse très-attentive des phénomènes : chauffez au rouge du

cuivre dans un creuset, le métal change peu à peu de nature et se transforme en une poudre noire (oxyde de cuivre), dont le poids est supérieur d'un quart au poids du cuivre employé. Enflammez un morceau de bois, il brûle et disparaît entièrement, laissant à peine quelques cendres dont le poids représente une très-petite fraction du poids du corps combustible, le centième, par exemple. Dans les deux cas que je viens de citer, le poids de la matière mise en expérience, loin de se conserver, semble tantôt augmenter et tantôt diminuer.

L'interprétation de ces faits est demeurée longtemps mystérieuse. Les alchimistes l'ont cherchée vainement pendant des siècles; tantôt ils voyaient disparaître les êtres sur lesquels ils expérimentaient, et tantôt se manifester des forces inconnues résidant dans des êtres invisibles. Troublés par le spectacle de ces transformations indéfinies de toutes les substances matérielles, ils n'ont pas réussi à constituer sous une forme scientifique l'objet de leurs études. C'est seulement à la fin du siècle dernier que la découverte des gaz et l'étude de leurs propriétés a permis d'éclaircir tous les points obscurs et de donner à la science chimique des principes assurés.

Ainsi, les phénomènes signalés tout à l'heure s'expliquent par les propriétés des corps gazeux :

1° Si le cuivre chauffé dans un creuset se transforme et augmente de poids, c'est qu'il absorbe l'oxygène, l'un des éléments gazeux de l'air ; et le poids du corps noir ainsi formé (oxyde de cuivre) est égal aux poids réunis du cuivre et de l'oxygène qui se sont combinés. En effet, on peut chauffer le cuivre dans un vase dont l'air demeure exclu, et dans ce cas il ne change ni de poids ni de nature; mais si on le chauffe dans un appareil convenable, avec de l'air dont on connaît le poids et la composition, on reconnaît à la fin de l'expérience que cet air a perdu un poids d'oxygène égal à l'accroissement du poids du cuivre lui-même.

2° Le bois qui brûle et disparaît se combine à l'oxygène de l'air : il donne ainsi naissance à de l'eau et à des produits gazeux. Le poids total de cette eau et de ces gaz, réuni au poids des cendres, est égal au poids total du bois et de l'oxygène disparus pendant la combustion.

La loi qui vient d'être exposée conduit immédiatement à la découverte d'une autre, dont la première est une conséquence immédiate. Si l'on étudie les transformations chimiques que subissent les divers corps de la nature, on reconnaît que toutes

ces transformations s'opèrent entre un certain nombre de substances que l'on n'a pas réussi à décomposer ou à métamorphoser les unes dans les autres : ce sont les *corps simples;* ils représentent le terme extrême de toutes nos analyses. Tous les corps composés résultent de la combinaison des corps simples entre eux. Si ces corps ne peuvent être ni décomposés, ni anéantis, ni transformés, il est évident que,

Le poids de chacun des corps simples qui concourent à une réaction demeure invariable.

De ceci résulte la loi exposée tout à l'heure ; en effet, pour citer un exemple : si le poids du corps noir formé en chauffant le cuivre au contact de l'air est égal aux poids réunis du cuivre transformé et de l'oxygène absorbé, c'est parce que le cuivre et l'oxygène sont des corps simples indécomposables. Le corps noir (oxyde de cuivre) renferme donc ce cuivre et cet oxygène, et il renferme précisément les poids de ces corps sous lesquels ils ont concouru à le former.

« C'est sur ce principe qu'est fondé tout l'art de faire des expé-
« riences en chimie ; on est obligé de supposer dans toutes une
« véritable égalité ou équation entre les principes du corps qu'on
« examine et ceux qu'on en retire par l'analyse. » (Lavoisier, *Tr. de Ch.*, I, 141, 2e édition.)

La découverte des lois qui précèdent, leur démonstration expérimentale poursuivie dans les phénomènes chimiques les plus généraux et les plus importants, la constatation de la nature simple des métaux, enfin la science tout entière assise sur des bases définitives, telle est l'œuvre de Lavoisier : c'est par là qu'il est demeuré le fondateur de la chimie moderne.

II. Loi des proportions définies. — *Quand deux corps se combinent, les composés auxquels ils donnent naissance sont formés par ces deux corps unis en proportions invariables.*

Ainsi 9 parties d'eau sont toujours formées de 8 parties d'oxygène et de 1 partie d'hydrogène, quelles que soient les circonstances dans lesquelles l'eau prenne naissance. Si l'on enflamme un mélange de 8 parties d'oxygène et de 1 partie d'hydrogène, la totalité du mélange se combine et forme 9 parties d'eau ; mais si l'on enflamme un mélange de 1 partie d'hydrogène et de 9 parties d'oxygène par exemple, 8 parties d'oxygène seulement s'unissent à 1 partie d'hydrogène, il se forme 9 parties d'eau ; tout l'hydrogène est brûlé et il reste 1 partie d'oxygène non combiné. — De

même, si l'on enflamme un mélange de 8 parties d'oxygène avec 2 parties d'hydrogène, 1 partie d'hydrogène seulement s'unit à 8 parties d'oxygène; il se forme 9 parties d'eau et il reste 1 partie d'hydrogène non combiné.

Cette loi s'applique non-seulement aux combinaisons des corps simples entre eux, mais aussi aux combinaisons des corps composés. C'est ainsi que 54 parties d'acide azotique se combinent exactement avec 28 parties de chaux et forment 82 parties d'azotate de chaux. Si l'on emploie plus de 54 parties d'acide azotique pour 28 parties de chaux, toute la chaux se combine, mais avec 54 parties de l'acide seulement; le reste de l'acide demeure libre. De même, si pour 54 parties d'acide azotique on emploie plus de 28 parties de chaux, tout l'acide se combine avec 28 parties de chaux : l'excédant de chaux demeure libre.

La loi des proportions définies n'a été acceptée par tous les chimistes que vers les premières années de ce siècle. Elle a été longtemps combattue, en raison de la possibilité de combiner deux corps, simples ou composés, suivant plusieurs proportions. On pensait que la combinaison était alors possible en toutes proportions, mais seulement entre deux limites définies.

Ainsi, 47 parties de potasse se combinent avec 40 parties d'acide sulfurique pour former du sulfate de potasse; et 47 parties de potasse se combinent avec 80 parties d'acide sulfurique pour former du bisulfate de potasse. Plusieurs chimistes admettaient que 47 parties de potasse pouvaient s'unir indifféremment à toutes les proportions d'acide sulfurique comprises entre 40 et 80, en formant dans chaque circonstance un composé unique et déterminé. Mais cette opinion a été renversée par l'étude approfondie des phénomènes. Les combinaisons formées par des proportions comprises entre les deux limites extrêmes ne sont pas des composés uniques et définis, mais, en général, des mélanges des deux combinaisons définies qui répondent aux deux limites. Ainsi, 47 parties de potasse forment, avec 40 parties d'acide sulfurique, un composé unique et défini (sulfate de potasse); il se forme un autre composé unique et défini par l'union de 47 parties de potasse avec 80 parties d'acide sulfurique (bisulfate de potasse); mais les composés formés par l'union de 47 parties de potasse avec plus de 40 parties et moins de 80 parties d'acide sulfurique, sont des mélanges de deux composés définis, le sulfate de potasse et le bisulfate de potasse.

On remarquera les rapports qui existent entre les poids 40 et 80 d'acide sulfurique qui s'unissent à 47 parties de potasse; l'un de

ces deux poids est double de l'autre. Ce rapport n'est pas accidentel, il résulte d'une loi générale qui explique et justifie les considérations précédentes.

III. Loi des proportions multiples.—*Quand deux corps se combinent en plusieurs proportions, si on prend un poids constant de l'un des deux corps, les poids de l'autre corps qui entrent en combinaison pour former des composés définis, sont entre eux comme des nombres simples.*

Ainsi le mercure et l'oxygène s'unissent en deux proportions définies: 100 parties de mercure combinées à 4 parties d'oxygène forment le protoxyde de mercure; 100 parties de mercure combinées à $8 = 2 \times 4$ parties d'oxygène forment le bioxyde de mercure; les poids de l'oxygène combinés à un même poids de mercure dans ces deux composés sont entre eux comme 1 : 2.

De même l'azote et l'oxygène se combinent en cinq proportions définies :

14 parties d'azote combinées à 8 parties d'oxygène forment le protoxyde d'azote;

14 parties d'azote combinées à $16 = 2 \times 8$ parties d'oxygène forment le bioxyde d'azote;

14 parties d'azote combinées à $24 = 3 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide azoteux;

14 parties d'azote combinées à $32 = 4 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide hypoazotique;

14 parties d'azote combinées à $40 = 5 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide azotique.

Les poids de l'oxygène combiné à un même poids d'azote sont donc entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

De même encore, et cet exemple est l'un des plus compliqués de la chimie minérale, le manganèse et l'oxygène se combinent en 5 proportions définies :

27,6 parties de manganèse combinées à 8 parties d'oxygène forment le protoxyde de manganèse;

27,6 parties de manganèse combinées à $10{,}67 = 8 \times \frac{4}{3}$ parties d'oxygène forment l'oxyde mangano-manganique;

27,6 parties de manganèse combinées à $12 = 8 \times \frac{3}{2}$ parties d'oxygène forment le sesquioxyde de manganèse;

27,6 parties de manganèse combinées à $16 = 8 \times 2$ parties d'oxygène forment le bioxyde de manganèse;

27,6 parties de manganèse combinées à $24 = 8 \times 3$ parties d'oxygène forment l'acide manganique;

27,6 parties de manganèse combinées à $28 = 8 \times \frac{7}{2}$ parties d'oxygène forment l'acide permanganique.

Les poids de l'oxygène combiné à un même poids de manganèse sont donc entre eux comme les nombres 1, 2, 3, $\frac{3}{2}$, $\frac{4}{3}$, $\frac{7}{2}$.

Ces rapports ne sont pas de simples approximations, mais des résultats rigoureux qui résultent de l'ensemble des recherches expérimentales.

Ils s'appliquent non-seulement aux combinaisons des corps simples, mais aussi aux combinaisons des corps composés les uns avec les autres.

Les principes organiques, beaucoup plus variés et plus complexes que les composés minéraux, obéissent également à la loi des proportions multiples, et rentrent ainsi dans la loi des proportions définies à laquelle on les avait d'abord cru soustraits.

IV. Loi des équivalents chimiques.— *Le rapport des poids suivant lesquels deux corps simples ou composés se combinent à un même poids d'un troisième corps, est tantôt identique, tantôt dans une proportion simple avec le rapport des poids suivant lesquels ils se combinent entre eux et avec tous les autres corps.*

Une partie d'hydrogène unie à 8 parties d'oxygène forme de l'eau,

Une partie d'hydrogène unie à 35,5 parties de chlore forme de l'acide chlorhydrique.

Or, d'une part, 35,5 parties de chlore unies à 8 parties d'oxygène forment de l'acide hypochloreux.

D'autre part, si l'on détermine quels sont les poids de potassium, de zinc, de cuivre, d'argent, etc., auxquels s'unissent 8 parties d'oxygène dans les oxydes, on trouve que c'est précisément aux mêmes poids de potassium, de zinc, de cuivre, d'argent, etc., que 35,5 parties de chlore seront unies dans les chlorures.

Ainsi les poids de chlore et d'oxygène qui s'unissent séparément à une partie d'hydrogène sont les mêmes qui s'unissent, soit entre eux, soit à des mêmes poids des divers métaux.

Si tous les faits étaient analogues à ceux que je viens de citer, l'énoncé de la loi précédente pourrait être simplifié : il suffirait de dire que les poids de deux corps simples qui s'unissent à un même poids des autres corps, sont entre eux dans un rapport constant. Mais il se présente ici une difficulté. Le chlore et l'oxygène forment plusieurs combinaisons, laquelle devra être prise pour terme de comparaison?

Ces combinaisons obéissent nécessairement à la loi des proportions multiples, et par conséquent les poids d'oxygène unis à

35,5 parties de chlore dans l'une quelconque de ces combinaisons, seront dans un rapport simple avec le poids d'oxygène uni à une partie d'hydrogène, ce qui est l'énoncé même de la loi ci-dessus. C'est ce qu'il est aisé de vérifier, car :

35,5 parties de chlore unies à 8 parties d'oxygène forment l'acide hypochloreux ;

35,5 parties de chlore unies à $24 = 3 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide chloreux ;

35,5 parties de chlore unies à $32 = 4 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide hypochlorique ;

35,5 parties de chlore unies à $40 = 5 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide chlorique ;

35,5 parties de chlore unies à $56 = 7 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide perchlorique.

Dans les cas qui précèdent, le rapport fondamental est successivement multiplié par les nombres simples 1, 3, 4, 5, 7.

Voici un second exemple pour préciser les idées :

8 parties d'oxygène s'unissent d'une part à 1 partie d'hydrogène pour former de l'eau ; d'autre part à 14 parties d'azote pour former du protoxyde d'azote ;

Et 14 parties d'azote s'unissent à 3 parties d'hydrogène pour former de l'ammoniaque.

Dans ce cas, la relation simple est celle de 1 à 3.

Mais, comme l'oxygène et l'azote forment plusieurs combinaisons, si l'on prend pour point de départ l'une d'entre elles, autre que le protoxyde d'azote, les poids suivant lesquels l'hydrogène et l'azote s'unissent à 8 parties d'oxygène, sont nécessairement dans un autre rapport que le précédent avec les poids suivant lesquels l'azote et l'hydrogène se combinent entre eux ; mais ce rapport sera toujours exprimé par des nombres simples.

Ainsi, prend-on pour termes de comparaison l'eau (8 oxygène, 1 hydrogène) et le bioxyde d'azote dans lequel 8 parties d'oxygène s'unissent à 7 parties d'azote ; comme à 7 parties d'azote s'unissent $1\frac{1}{2}$ parties d'hydrogène dans l'ammoniaque, on aura la relation, $1 : 1\frac{1}{2}$.

Si l'on part de l'eau (8 oxygène + 1 hydrogène) et de l'acide azotique formé de 8 parties d'oxygène unies à $\frac{14}{5}$ parties d'azote ; comme à $\frac{14}{5}$ parties d'azote s'unissent $\frac{3}{5}$ partie d'hydrogène dans l'ammoniaque la relation sera $1 : \frac{3}{5}$.

Ces diverses relations 3, $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{5}$, sont entre elles comme des nombres simples.

Voici encore un troisième exemple plus simple que le précédent :

Une partie d'hydrogène s'unit à 8 parties d'oxygène pour former de l'eau ;

Une partie d'hydrogène s'unit à 16 parties de soufre pour former de l'acide sulfhydrique.

Or, 16 parties de soufre combinées à $16 = 2 \times 8$ parties d'oxygène forment de l'acide sulfureux ; 16 parties de soufre combinées à $24 = 3 \times 8$ parties d'oxygène forment l'acide sulfurique.

Et de plus, les poids des divers métaux qui sont combinés à 8 parties d'oxygène dans les oxydes sont les mêmes qui s'unissent à 16 parties de soufre dans les sulfures.

La loi qui précède est la base de la théorie des *équivalents chimiques*, c'est-à-dire des rapports constants de poids suivant lesquels les corps se combinent les uns avec les autres Elle s'applique aussi bien aux substances composées qu'aux substances simples, car l'équivalent d'un corps composé est nécessairement la somme des équivalents des corps simples qui le forment, ou un multiple de cette somme.

L'importance de cette loi est si grande qu'il est nécessaire d'en exposer ici l'application aux substances composées sous la forme historique par laquelle les chimistes ont été conduits à l'établir. D'ailleurs cette forme même fera comprendre les procédés à l'aide desquels on détermine d'ordinaire les équivalents.

L'étude de la neutralisation des acides par les bases, celle de la précipitation réciproque des métaux ont conduit à comparer les proportions définies suivant lesquelles s'opèrent ces divers phénomènes et par suite à définir les équivalents des acides et des bases, des métaux et des métalloïdes. Voici par quelles phases se sont développées les idées qui précèdent.

Loi de Wenzel. — Si l'on combine un acide avec une base, d'après la loi des proportions définies, il existe certains rapports suivant lesquels l'acide et la base s'unissent sans résidu et donnent naissance à un composé unique, généralement cristallisable. Si l'acide et la base s'unissent dans une seule proportion, le composé ainsi formé sera d'ordinaire appelé un *sel neutre*.

S'ils forment plusieurs composés, ces corps obéiront à la loi des proportions multiples ; à un poids constant d'une base s'uniront des poids d'acide qui seront entre eux comme des nombres simples. L'un de ces composés recevra encore le nom de *sel neutre*, mais dans un sens restreint, déterminé par ses caractères spéciaux, par son importance, et surtout par les analogies.

Pour plus de simplicité, nous raisonnerons dans ce qui suit comme si les acides et les bases s'unissaient deux à deux dans une seule proportion : d'ailleurs la considération des composés multiples formés entre un même acide et une même base ne compliquerait ces raisonnements que dans la forme, sans en modifier le fond.

On a déterminé par l'expérience suivant quels rapports les acides et les bases se combinent les uns avec les autres. On a ainsi reconnu :

1° Que 40 parties d'acide sulfurique s'unissent exactement et forment un sel défini, neutre, avec

47,1	parties	de potasse,	40,5	parties	d'oxyde de zinc,
31	—	de soude,	39,6	—	d'oxyde de cuivre,
28	—	de chaux,	111,6	—	d'oxyde de plomb,
76,6	—	de baryte,	115,5	—	d'oxyde d'argent, etc.
20,6	—	de magnésie,			

2° On a cherché combien il fallait employer d'acide azotique pour former un sel neutre, défini, avec 47,1 de potasse; on a reconnu que 54 parties d'acide azotique remplissaient cette condition, puis on a cherché à combien de soude, de chaux, de baryte, d'oxyde d'argent il fallait combiner 54 parties d'acide azotique pour former un sel neutre, défini. On a ainsi reconnu que 54 parties d'acide azotique s'unissent exactement et forment un sel neutre, défini, avec les mêmes quantités de ces diverses bases que nous venons d'énumérer dans le tableau ci-dessus.

C'est-à-dire que les poids des diverses bases qui saturent et neutralisent 40 parties d'acide sulfurique sont les mêmes que les poids qui saturent 54 parties d'acide azotique.

3° On a cherché également combien il fallait employer d'acide chlorique pour former un sel neutre, défini, avec 47,1 parties de potasse; on a reconnu que 75,5 parties d'acide chlorique remplissaient cette condition, puis on a cherché à quels poids de soude, de chaux, d'oxyde d'argent il fallait combiner 75,5 parties d'acide chlorique pour former un sel neutre, défini. On a ainsi reconnu que 75,5 parties d'acide chlorique s'unissent exactement avec les mêmes quantités de ces diverses bases que ci-dessus.

C'est-à-dire que les poids des diverses bases qui saturent 40 parties d'acide sulfurique et 54 parties d'acide azotique sont les mêmes que les poids qui saturent 75,5 parties d'acide azotique.

Ces expériences étendues aux divers acides ont fourni constamment les mêmes résultats. D'où résulte la conséquence suivante : les poids des diverses bases qui saturent un même poids d'un

acide déterminé sont proportionnels aux poids des mêmes bases qui saturent un même poids d'un acide quelconque; et réciproquement, les poids des divers acides qui saturent une base déterminée sont proportionnels aux poids des mêmes acides qui saturent une base quelconque.

C'est la loi de Wenzel ou des *nombres proportionnels.*

Les nombres auxquels elle conduit représentent les poids de bases qui jouent un rôle *équivalent* vis-à-vis des acides, et les poids d'acides qui jouent un rôle *équivalent* vis-à-vis des bases.

Ainsi

47,1	parties	de potasse,
31	—	de soude,
28	—	de chaux,
111,6	—	d'oxyde de plomb,
115,9	—	d'oxyde d'argent,

jouent un rôle équivalent vis-à-vis de

40	parties	d'acide sulfurique,
54	—	d'acide azotique,
75,5	—	d'acide chlorique, etc.

Et réciproquement ces quantités d'acide sulfurique, d'acide azotique, d'acide chlorique, etc., jouent un rôle équivalent vis-à-vis des poids de potasse, de soude, etc., inscrits ci-dessus.

Telle est l'origine du mot *équivalent chimique;* la définition donnée au commencement de ce paragraphe exprime un sens beaucoup plus général.

Wenzel était contemporain de Lavoisier; il fut conduit à sa loi en réfléchissant sur les phénomènes de la double décomposition saline. Voici comment :

Dans la réaction réciproque de deux sels dissous dans l'eau, il se produit souvent une double décomposition en vertu de laquelle prennent naissance deux sels nouveaux, l'un insoluble, qui se précipite; l'autre soluble, qui demeure dissous. Ainsi, faisons agir une dissolution d'azotate de baryte sur une dissolution de sulfate de soude, il se formera du sulfate de baryte insoluble, lequel se précipitera, et de l'azotate de soude soluble, lequel demeurera dissous. Or, dans cette réaction, il n'y a mise en liberté ni d'acide (sulfurique ou azotique), ni d'alcali (baryte ou soude); les deux sels employés sont remplacés exactement par deux autres sels. Un caractère purement empirique permet de constater très-facilement les faits qui précèdent.

Les sels neutres formés par l'union d'un acide énergique avec

une base puissante présentent d'ordinaire ce caractère dont l'emploi est fort commode : ils n'exercent pas d'action sensible sur la teinture de tournesol. Celle-ci est un liquide coloré en violet, susceptible d'être rougi par les acides et bleui par les alcalis ; la plus petite quantité d'acide libre ou d'alcali libre suffit pour produire cet effet. Ce caractère est fréquemment employé pour caractériser les sels neutres, mais il importe de remarquer qu'il ne présente, au point de vue qui nous occupe, *aucune signification théorique;* ce qui caractérise le sel neutre, c'est le rapport entre l'acide et la base qui concourent à le former, rapport tel qu'il se produit un composé unique et défini. A ce point de vue, l'idée de la neutralité se confond avec l'idée même des équivalents.

Or, l'azotate de baryte, le sulfate de soude, et l'azotate de soude, sels chimiquement neutres, sont en même temps sans action sensible sur la teinture de tournesol. Dès lors les dissolutions primitives employées tout à l'heure n'agissent pas sur cette teinture; elles ne l'altèrent pas davantage après leur réunion et la précipitation du sulfate de baryte ; ce qui montre qu'il n'y a eu ni acide, ni alcali mis en liberté. On exprime ce fait fondamental en disant que les deux sels neutres ont réagi l'un sur l'autre, et donné lieu à une double décomposition, avec conservation de la neutralité. Ceci nous montre que l'acide azotique, qui saturait exactement la baryte, sature exactement la soude qui était précédemment neutralisée par l'acide sulfurique; c'est-à-dire que les deux bases et les deux acides sont respectivement équivalents.

Loi de Richter. — De la loi de Wenzel on conclut aux équivalents des acides et des bases, mais non à ceux des corps simples. Une loi entrevue par Richter vers la même époque permet d'aller plus loin; elle indique suivant quels rapports les métaux se précipitent les uns les autres. Voici les faits :

Si dans une dissolution de sulfate d'oxyde d'argent on introduit une lame de cuivre, on voit bientôt l'argent se précipiter en flocons brillants et cristallins, tandis que le cuivre entre en dissolution. Au bout d'un temps suffisant, tout l'argent s'est précipité et la liqueur renferme seulement du sulfate d'oxyde de cuivre, sans excès d'acide sulfurique ni d'oxyde de cuivre. Pour 107,9 parties d'argent précipité, 31,6 de cuivre sont entrées en dissolution. — La même expérience, exécutée avec une dissolution étendue d'azotate d'oxyde d'argent ou d'un sel d'argent quelconque, donnera naissance aux mêmes résultats : tout l'argent se précipitera et sera remplacé par du cuivre, sans que la neutralité chimique

de la liqueur soit altérée, et pour 107,9 d'argent précipité, 31,6 de cuivre se dissoudront.

Au lieu de précipiter l'argent par le cuivre, nous pourrons le précipiter par le zinc, les phénomènes seront exactement les mêmes ; seulement le poids du zinc dissous sera un peu plus considérable : pour 107,9 d'argent précipité, 32,5 de zinc se dissoudront.

On précipitera l'argent de la même manière par le fer et avec les mêmes phénomènes : mais, pour 107,9 d'argent précipité, 28 de fer se dissoudront.

Un grand nombre de métaux peuvent également précipiter l'argent, toujours avec les mêmes phénomènes; mais, pour un même poids d'argent précipité, le poids de chaque métal précipitant sera différent. Dès lors, on pourra dresser une table des poids des divers métaux qui précipitent un même poids d'argent, 107,9 parties par exemple.

La même série d'expériences peut être exécutée au moyen du sulfate de cuivre. Si dans une dissolution de sulfate de cuivre on introduit une lame de zinc, on voit bientôt le cuivre se précipiter ; le zinc se dissout à sa place. Au bout d'un temps suffisant, tout le cuivre est précipité, et la liqueur peut renfermer seulement du sulfate d'oxyde de zinc, sans excès d'acide sulfurique ni d'oxyde de zinc : pour 31,6 de cuivre précipité, 32,5 de zinc se sont dissous. — La même expérience exécutée avec les divers sels de cuivre donne naissance, en général, aux mêmes résultats et dans les mêmes rapports. Au lieu de précipiter le cuivre par le zinc, on peut le précipiter par le fer, les phénomènes seront les mêmes ; seulement, pour 31,6 parties de cuivre précipité, 28 parties de fer entreront en dissolution. Divers métaux précipiteront également le cuivre de ses dissolutions, toujours avec les mêmes phénomènes; mais le poids du métal nécessaire pour précipiter un même poids de cuivre variera avec la nature de ce métal.

D'ailleurs, d'après l'expérience, les poids des divers métaux qui peuvent précipiter 107,9 parties d'argent précipiteront également 31,6 de cuivre. C'est ce qu'on pouvait déjà induire des poids de zinc et de fer que nous avons indiqués : les poids 32,5 de zinc, 28 de fer, qui précipitent 107,9 d'argent, précipitent également 31,6 de cuivre. Remarquons, d'ailleurs, que les 31,6 parties de cuivre précipitent le même poids d'argent que 32,5 de zinc et 28 de fer.

En général, les poids des divers métaux qui précipitent un même poids de l'un d'entre eux sont proportionnels aux poids qui précipitent un même poids d'un second métal. De plus, ces poids

sont ceux suivant lesquels les mêmes métaux peuvent se précipiter les uns les autres; on peut donc dresser une table de ces poids, c'est-à-dire des équivalents des métaux.

Si l'on remarque que certains métalloïdes, le chlore, le brôme, l'iode, par exemple, peuvent se déplacer les uns les autres, suivant les mêmes principes, on pourra dresser également une table des équivalents des métalloïdes.

Or, ces deux tables relatives aux équivalents des métaux et des métalloïdes ne sont pas distinctes des tables relatives aux équivalents des bases et des acides : c'est ce que montrent les considérations suivantes :

Quand les métaux se précipitent l'un l'autre, il arrive d'ordinaire, si l'on opère avec précaution, que la neutralité chimique n'est pas modifiée; il n'y a ni base, ni acide mis en liberté, et il ne se dégage aucun gaz. D'où il résulte : 1° Que les quantités de sulfate d'oxyde d'argent, de sulfate d'oxyde de cuivre, de sulfate d'oxyde de zinc, etc., qui renferment respectivement 107,9 d'argent, 31,6 de cuivre, 32,5 de zinc, etc., contiennent la même quantité d'acide sulfurique, puisque la neutralité chimique n'a pas changé.

2° Que la quantité d'oxygène combiné à 107,9 d'argent dans le sulfate d'oxyde d'argent, par exemple, est la même qui est combinée à 31,6 de cuivre dans le sulfate d'oxyde de cuivre, à 32,5 de zinc dans le sulfate d'oxyde de zinc, à 28 parties de fer dans le sulfate de protoxyde de fer, etc.

On arrive donc à cette conclusion : les poids des divers métaux qui sont équivalents, combinés avec une même proportion d'oxygène, forment des bases équivalentes vis-à-vis de l'acide sulfurique et des autres acides.

Aussi suffit-il de déterminer les équivalents des bases et la quantité d'oxygène renfermée dans l'équivalent de l'une quelconque d'entre elles pour en déduire les équivalents des métaux.

Si un métal forme deux oxydes capables de s'unir aux acides, chacun de ces oxydes aura son équivalent, ce qui conduira à deux poids distincts pour l'équivalent du métal; mais ces deux poids seront nécessairement entre eux comme des nombres simples : dès lors, il suffira de choisir le plus commode et le plus conforme aux analogies.

Ainsi 40 parties d'acide sulfurique forment un sel neutre, défini, avec 36 parties de protoxyde de fer et avec 26,7 de sesquioxyde de fer. Ces deux nombres expriment les équivalents de ces deux

oxydes, lesquels renferment le même poids 8 d'oxygène : par suite, l'équivalent du fer peut être exprimé soit par le nombre 28, soit par le nombre 18,7. Ces deux nombres sont entre eux comme 3 : 2. On a préféré le premier comme plus conforme aux analogies et comme propre à précipiter 107,9 d'argent.

Les équivalents des métalloïdes se déterminent d'une manière analogue : on comparera, par exemple, la composition des oxydes, des sulfures, des séléniures, des chlorures, des brômures, des iodures, etc., formés par un ou plusieurs métaux, et on en déduira les rapports suivant lesquels l'oxygène, le soufre, le sélénium, le chlore, le brôme, l'iode, etc., sont équivalents. On obtiendra ainsi deux tables parallèles, l'une contenant les équivalents des métalloïdes, l'autre les équivalents des métaux. La plupart des métalloïdes sont susceptibles de s'unir tantôt à l'oxygène tantôt aux métaux; dès lors ils formeront le lieu commun entre ces deux séries parallèles.

Remarquons d'ailleurs que ce lien peut être tiré directement de la neutralisation des acides par les bases, c'est-à-dire de l'analyse des sels neutres.

En effet, nous avons dit en commençant que les équivalents des corps expriment les rapports suivant lesquels ils se combinent les uns avec les autres : l'équivalent d'un acide sera donc le poids de cet acide qui se combine exactement avec un équivalent d'une base; et l'équivalent d'un corps simple sera le poids de ce corps qui concourt à former un équivalent d'acide.

Loi de Berzélius. — Si l'acide est oxygéné, il existera nécessairement un rapport simple entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base nécessaire pour le neutraliser. Ce rapport simple joue un grand rôle en chimie et en minéralogie. Il sert fréquemment à définir les sels neutres : c'est le rapport 3 : 1 pour les sulfates, 5 : 1 pour les azotates, 5 : 1 pour les chlorates.

Les diverses lois que nous venons d'exposer avec détails, loi de Wenzel, loi de Richter, loi de Berzélius, sont des cas particuliers de la loi générale énoncée en commençant; mais elles jettent beaucoup de lumière sur la nature réelle des équivalents chimiques; car, à l'idée de simples rapports numériques, elles ajoutent l'idée d'une fonction chimique analogue.

Mais il importe de remarquer que cette dernière idée a quelque chose d'arbitraire et d'hypothétique, tandis que les équivalents envisagés comme de simples rapports de poids prennent un caractère presque absolu, et présentent un degré de probabilité aussi

élevé que les lois naturelles les mieux établies, par exemple celles qui régissent les phénomènes astronomiques.

Détermination de l'équivalent. — D'après les développements qui précèdent, il est facile de comprendre comment on peut déterminer l'équivalent d'un corps simple; il suffit d'engager ce corps dans une combinaison définie avec un autre corps dont on connaît l'équivalent, avec l'oxygène dans la plupart des cas, et de déterminer quel rapport de poids existe entre les deux éléments de cette combinaison. On connaît dès lors l'équivalent cherché, ou du moins un multiple ou un sous-multiple de cet équivalent.

Pour décider ce dernier point et fixer l'équivalent réel, on cherche à unir le composé binaire avec un autre composé binaire dont l'équivalent est connu; si le premier corps est acide, on le combine avec une base; s'il est basique, on l'unit avec un acide, et on détermine quel poids de la base, dans le premier cas, est uni à l'équivalent de l'acide; quel poids de l'acide, dans le second cas, est uni à l'équivalent de la base; d'où l'on déduit aisément l'équivalent du corps simple.

Ainsi, 100 parties de zinc se combinent avec 24,6 d'oxygène pour former de l'oxyde de zinc.

Le rapport pondéral entre le zinc et l'oxygène est donc égal à $\frac{100}{24,6} = \frac{406,5}{100}$.

D'ailleurs, à un équivalent d'acide sulfurique (500 parties) s'unissent 506,5 d'oxyde de zinc; donc le nombre 506,5 exprime l'équivalent de l'oxyde de zinc, et par suite le nombre 406,5 exprime l'équivalent du zinc rapporté à l'oxygène.

Dans certains cas, la fixation du nombre précis qui représente l'équivalent est un peu plus difficile : c'est ce qui arrive notamment dans la détermination des équivalents de plusieurs métalloïdes, lesquels ne forment avec l'oxygène qu'une seule combinaison de nature acide. Si cet acide s'unit aux bases en diverses proportions, comme l'acide silicique et l'acide borique, par exemple, on peut déterminer quel est, dans chaque sel défini, le rapport entre l'acide et la base, et de plus quel est, dans l'acide, le rapport entre l'oxygène et le métalloïde; mais on demeure incertain entre plusieurs équivalents de l'acide et du métalloïde, tous d'ailleurs multiples les uns des autres, et tous à peu près également probables. C'est ainsi que certains chimistes adoptent pour l'équivalent du bore le nombre 21,8 et d'autres le nombre 10,9=21,8 : 2. De même l'équivalent du silicium adopté par la plupart des

chimistes est égal à 21,4; mais d'autres préfèrent le nombre 7,13 = 21,4 : 3 ou même 14,27 = 21,4 : $\frac{3}{2}$.

Ces différences sont plus apparentes que réelles, car elles ne laissent d'incertitude qu'entre deux ou trois nombres multiples les uns des autres, et il suffit de connaître les conventions adoptées par chaque auteur. Les résultats des analyses et leur interprétation n'en sont point modifiés; seulement chaque convention représente certaines analogies et quand ces analogies sont bien marquées, il n'y a point, en général, de divergence dans les opinions.

Ces analogies ne reposent pas seulement sur des rapprochements vagues et parfois arbitraires; elles ont le plus souvent un fondement défini dans les propriétés chimiques et physiques des corps, et particulièrement dans leurs formes cristallines.

Isomorphisme. — Les composés très-analogues par leur composition et par leurs propriétés présentent la même forme cristalline, soit à l'état libre, soit dans les combinaisons qu'ils forment avec d'autres substances.

Ainsi, les trois composés correspondants formés par le chlore, le brôme et l'iode avec un même métal, présentent, en général, la même forme cristalline.

Les sulfates et les séléniates des mêmes bases ont, en général, la même forme cristalline, s'unissent d'ordinaire aux mêmes quantités d'eau, et présentent les mêmes phénomènes de solubilité et d'insolubilité.

Les phosphates et les arséniates donnent lieu aux mêmes rapprochements et possèdent, en général, la même forme cristalline, etc. Les sels de baryte, de strontiane et de chaux possèdent souvent la même forme cristalline.

Lorsque deux corps présentent ainsi la même forme cristalline, ces corps sont dits *isomorphes*.

Les corps isomorphes, s'ils sont mélangés, peuvent cristalliser ensemble, en proportions indéfinies, chaque cristal renfermant une proportion variable et non définie des divers composés isomorphes.

Les phénomènes de l'isomorphisme, que nous ne pouvons développer ici davantage, ont été découverts pour la plupart et interprétés par M. Mitscherlich. Ils permettent de préciser les idées un peu vagues d'analogies chimiques signalées plus haut, et sont dès lors du plus grand secours dans la fixation définitive des équivalents.

Équivalents. — Nous donnons dans le tableau ci-après la liste des équivalents.



Dans la première colonne de ce tableau figurent les noms des corps simples.

Dans la seconde colonne, leurs équivalents sont rapportés à l'hydrogène comme unité : cette remarque est nécessaire, car les équivalents ne sont pas des poids absolus, mais des rapports de poids; il faut donc choisir une unité.

Dans la troisième colonne sont inscrits les équivalents rapportés à l'oxygène comme unité; ces équivalents ont été employés pendant longtemps d'une manière exclusive; mais, depuis quelques années, on a préféré ceux rapportés à l'hydrogène comme unité. On est ainsi conduit à des nombres plus petits et exprimés presque tous avec un chiffre de moins, sans être pourtant moins exacts.

Dans la quatrième colonne, on lit les symboles des divers corps simples; chacun de ces symboles représente non-seulement le corps auquel il se rapporte, mais aussi son équivalent. Nous en montrerons bientôt l'usage dans les calculs.

Dans la cinquième colonne, enfin, nous avons indiqué le symbole représentatif de la combinaison fondamentale dont l'analyse a déterminé l'équivalent inséré dans le tableau.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES.

NOMS DES CORPS SIMPLES	ÉQUIVALENT RAPPORTÉ À		SYMBOLE	SYMBOLE du composé fondamental.
	Hydrogène=1	Oxygène=100		
Aluminium	13,7	170,9	Al	Al^2O^3
Antimoine (Stibium).	129,0	1613,0	Sb	SbO^3
Argent............	107,9	1349,0	Ag	AgO
Arsenic	75,0	937,5	As	AsO^3
Azote (Nitrogène)...	14,0	175,0	Az ou N	AzO^5
Baryum	68,6	858,0	Ba	BaO
Bismuth...........	208,0	2600,0	Bi	BiO^3
Bore	21,8	272,4	B	BO^6
Brôme..............	80,0	1000,0	Br	HBr
Cadmium...........	55,7	696,7	Cd	CdO
Calcium	20,0	250,0	Ca	CaO
Carbone	6,0	75,0	C	CO^2
Cérium.............	47,0	587,5	Ce	CeO
Chlore	35,5	443,2	Cl	HCl
Chrôme	26,3	328,5	Cr	Cr^2O^3
Cobalt.	29,5	368,6	Co	CoO
Cuivre	31,6	395,6	Cu	CuO
Didyme,............	48,0	600,0	Di	DiO
Erbium.............	»	»	E	»
Etain (Stannum)	58,8	735,2	Sn	SnO^2

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS (*Suite*).

NOMS DES CORPS SIMPLES	ÉQUIVALENT RAPPORTÉ A		SYMBOLE	SYMBOLE du composé fondamental
	Hydrogène=1	Oxygène=100		
Fer	28,0	350,0	Fe	FeO
Fluor	18,8	235,4	F	HF
Glucinium	4,6	58,0	Gl	GlO
Hydrogène	1,0	12,5	H	HO
Iode	126,9	1586,0	I	HI
Iridium	98,6	1232,1	Ir	Ir^2O^3
Lanthane	47,0	587,5	La	LaO
Lithine	6,5	81,6	Li	LiO
Magnésium	12,6	158,1	Mg	MgO
Manganèse	27,6	344,6	Mn	MnO
Mercure(Hydrargyrum)	100,0	1250,0	Hg	HgO
Molybdène	46,0	575,0	Mo	MoO^3
Nickel	29,6	369,4	Ni	NiO
Niobium	»	»	Nb	»
Norium	»	»	No	»
Or (Aurum)	196,4	2455,6	Au	AuO^3
Osmium	99,4	1242,6	Os	OsO^4
Oxygène	8,0	100,0	O	HO
Palladium	53,2	665,5	Pd	PdCl
Phosphore	31,0	287,5	P	PO^5
Platine	98,6	1232,1	Pt	$PtCl^2$
Plomb	103,6	1294,5	Pb	PbO
Potassium (Kalium)	39,1	489,2	K	KO
Rhodium	52,2	652,0	R	R^2Cl^3
Ruthénium	51,7	646.0	Ru	Ru^2Cl^3
Sélénium	39,6	495,2	Se	HSe
Silicium	21,4	266,9	Si	SiO^3
Sodium (natrium)	23,0	287,1	Na	NaO
Soufre	16,0	200,0	S	SO^3
Strontium	43,8	548,0	Sr	SrO
Tantale	183,8	2296,8	Ta	TaO^3
Tellure	64,1	801.7	Te	HTe
Terbium	»	»	Tb	»
Thorium	59,5	743,9	Th	ThO
Titane	25,2	314,7	Ti	TiO^2
Tungstène (wolfram)	95,1	1188,4	W	WO^3
Urane	60,0	750,0	U	U^2O^3
Vanadium	68,5	855,9	Vn	VnO^3
Yttrium	32,2	402,3	Y	YO
Zinc	32,5	406,5	Zn	ZnO
Zirconium	22,4	280,0	Zr	ZrO

Quelques exemples montreront l'usage de ce tableau dans les travaux chimiques.

1° L'alumine est représentée par la formule Al^2O^3, combien 10

grammes d'alumine renferment-ils d'aluminium et combien d'oxygène?

$$\begin{array}{ll} Al^2 = 13,7 \times 2 = 27,4 \\ O^3 = 8 \times 3 = 24 \\ \hline Al^2O^3 = \qquad 51,4 \end{array}$$

$$Al^2O^3 : O^3 :: 51,4 : 24 :: 10 : x.$$

Le poids de l'oxygène $x = \frac{24 \times 10}{51,4} = 4^{gr}67$.

Donc celui de l'aluminium $= 10 - 4,67 = 5^{gr}33$.

2° L'alun est représenté par la formule

$$KO, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO,$$

combien 25 grammes d'alun contiennent-ils de potasse, d'alumine, d'acide sulfurique et d'eau?

$$\begin{array}{rlll}
K = & 39,1 & & \\
O = & 8 & & \\
S = & 16 & 474,5 : (47,1 = KO) :: 25 : x = & 2^{gr}48 \text{ potasse.} \\
O^3 = & 24 & 474,5 : (51,4 = Al^2O^3) :: 25 : x = & 2^{gr}71 \text{ alumine.} \\
Al^2 = & 27,4 & 474,5 : (56,0 = SO^3) :: 25 : x = & 8^{gr}43 \text{ acide sulfurique.} \\
O^3 = & 24 & 474,5 : (216,6 = HO) :: 25 : x = & 11^{gr}38 \text{ eau.} \\
3\,SO^3 = & 120 & & \\
24\,HO = & 216 & & \\
\hline
 & 474,5 & &
\end{array}$$

3° L'analyse du peroxyde de fer a prouvé que 100 parties de ce corps renferment 70,0 parties de fer et 30,0 parties d'oxygène; on demande quelle est la formule la plus simple au moyen de laquelle ces résultats peuvent être représentés.

Cherchons quel serait le poids de l'oxygène combiné dans le peroxyde à un équivalent 28, de fer, nous aurons la proportion :

$$70,0 : 30,0 :: 28 : x = 12,0.$$

A 1 équivalent de fer, 28, sont combinées 12 parties d'oxygène, c'est-à-dire $8 \times 1\frac{1}{2}$, soit $1\frac{1}{2}$ équivalent; ou bien, en nombres entiers, à 2 équivalents de fer sont combinés 3 équivalents d'oxygène; la formule du sesquioxyde de fer sera donc Fe^2O^3.

4° Dans l'analyse de 2 grammes d'un sulfure métallique, on a changé le soufre en acide sulfurique, lequel a été précipité sous forme de sulfate de baryte, on a obtenu 3 grammes de sulfate de baryte, on demande combien les 2 grammes de sulfure métallique contenaient de soufre.

S nous a fourni BaO,SO^3 ; par conséquent, 16 parties de soufre donnent :

$$\begin{aligned} Ba &= 68,6 \\ O &= 8 \\ S &= 16 \\ O^3 &= 24 \\ \hline & 116,6 \text{ parties de sulfate de baryte.} \end{aligned}$$

Donc $116,6 : 16 :: 3 : x = 0^{gr}411$.

5° Combien faut-il employer de chlorate de potasse pour obtenir 20 grammes d'oxygène ?

KO,ClO^5 donne O^6

$$\begin{aligned} K &= 39,1 \\ O &= 8 \\ Cl &= 35,5 \\ O^5 &= 40 \\ \hline & 122,6 \end{aligned} \qquad O^6 = 48$$

Donc $48 : 122,6 :: 20 : x = 51^{gr}83$.

6° Combien faut-il employer de bicarbonate de soude et de bisulfate de potasse pour obtenir 1 litre d'eau gazeuse renfermant 12 grammes d'acide carbonique ?

Un équivalent de bicarbonate de soude $NaO,HO,2CO^2$ est décomposé exactement par un équivalent de bisulfate de potasse $KO,HO,2SO^3$ et fournit deux équivalents d'acide carbonique $2CO^2$.

Na = 23	K = 39,1	2C = 12
O = 8	O = 8	4O = 32
HO = 9	HO = 9	44
2C = 12	2S = 32	
4O = 32	6O = 48	
84	136,1	

$44 : 84 :: 12 : x = 22^{gr}91$ poids du bicarbonate de soude.

$44 : 136,1 :: 12 : x = 27^{gr}12$ poids du bisulfate de potasse.

Non-seulement les équivalents représentent l'ensemble des transformations chimiques des substances simples ou composées, mais ils jouent un rôle fondamental dans la décomposition des corps composés par l'électricité voltaïque, et ils sont liés à diverses propriétés physiques des substances simples et composées ; principalement à leur densité, sous forme gazeuse, et à leur chaleur spécifique, sous leur forme solide.

V. Loi des décompositions électrochimiques. — Si un même courant voltaïque traverse successivement une série de vases renfermant des substances décomposables par lui, les poids des corps simples mis en liberté dans chaque vase sont dans le rapport de leurs équivalents chimiques.

Ainsi, quand un même courant traverse successivement de l'eau et un sel métallique, le poids de l'hydrogène mis en liberté est au poids du métal réduit dans le rapport de l'équivalent de l'hydrogène à l'équivalent du métal.

On ne saurait méconnaître l'extrême importance des liens que cette loi, découverte par Faraday, établit entre l'action électrique et l'action chimique.

Les lois qui vont suivre rattachent aux équivalents diverses propriétés physiques.

VI. Loi des volumes gazeux. — Les poids des corps gazeux pris sous le même volume sont sensiblement proportionnels à leurs équivalents multipliés par des nombres simples.

Ainsi 1 litre d'hydrogène sec à la température de 0° et sous la pression de 0m,760, pèse 0gr,0896.

Un litre d'azote, dans les mêmes conditions, pèse 1gr256.

Un litre d'oxygène, dans les mêmes conditions, pèse 1gr430.

Un litre de chlore pèse 3gr,155.

Or, $\frac{1,256}{0,0896} = 14.0$ rapport du poids d'un litre d'azote à celui d'un litre d'hydrogène. L'équivalent de l'azote, rapporté à l'hydrogène comme unité $= 14$.

$\frac{1,430}{0,0896} = 16,0$, rapport du poids d'un litre d'oxygène à celui d'un litre d'hydrogène. L'équivalent de l'oxygène $= 8$ qui $\times 2 = 16$.

$\frac{3,155}{0,0896} = 35,5$, rapport du poids d'un litre de chlore au poids d'un litre d'hydrogène. L'équivalent du chlore $= 35.5$.

Cette loi s'applique aux gaz composés :

Un litre d'acide chlorhydrique pèse 1gr,621 ; $\frac{1,621}{0,0896} = 18.1$.
L'équivalent $HCl = 36,5$, qui divisé par $2 = 18.2$.

Un litre de gaz ammoniac pèse 0,772 ; $\frac{0,772}{0,0898} = 8,5$.
L'équivalent $AzH^3 = 17$, qui divisé par $2 = 8,5$.

Un litre de protoxyde d'azote pèse 1,975 ; $\frac{1,975}{1,0896} = 22,0$.
L'équivalent $AzO = 22$.

Un litre de bioxyde d'azote pèse 1,350 ; $\frac{1,350}{0,0896} = 15,0$.
L'équivalent $AzO^2 = 30$, qui divisé par $2 = 15$.

Cette application de la loi aux gaz composés donne lieu à un

énoncé nouveau, qui est un cas particulier de la loi générale, mais dont la signification physique est très-intéressante :

Lorsque deux gaz se combinent, ils s'unissent dans des rapports simples de volumes, et le volume du composé formé pris sous forme gazeuse est dans un rapport simple avec la somme des volumes des gaz dont il résulte.

Ainsi un volume de chlore s'unit à un volume d'hydrogène pour former deux volumes d'acide chlorhydrique; il n'y a pas de condensation dans la combinaison. Dès lors le poids d'un litre d'acide chlorhydrique sera égal au poids d'un demi-litre de chlore augmenté du poids d'un demi-litre d'hydrogène.

En effet, un demi-litre de chlore pèse $\frac{3,155}{2}=1,577$; un demi-litre d'hydrogène pèse $\frac{0,0896}{2}=0,045$, donc un litre d'acide chlorhydrique doit peser 1,622. L'expérience a donné 1,621.

Deux litres de gaz ammoniac renferment un litre d'azote et trois litres d'hydrogène; en tout quatre litres. Donc si on décompose le gaz ammoniac dans ses éléments, son volume doublera.

Deux litres de protoxyde d'azote renferment deux litres d'azote et un litre d'oxygène, en tout trois litres condensés en deux par suite de leur union. Donc le poids d'un litre de protoxyde d'azote se calculera en ajoutant au poids d'un litre d'azote celui d'un demi-litre d'oxygène.

En effet, un litre d'azote pèse 1,256, un demi-litre d'oxygène pèse $\frac{1,430}{2}=0,715$; donc un litre de protoxyde d'azote pèsera 1,971. L'expérience a donné 1,975.

Deux litres de bioxyde d'azote renferment un litre d'oxygène et un litre d'azote unis sans condensation.

Les gaz composés, dont quelques éléments ne sont pas gazeux, présentent également des densités proportionnelles à leurs équivalents :

Ainsi un litre d'oxyde de carbone pèse 1gr,250 et $\frac{1,250}{0,0896}=14,0$.

$$CO=14.$$

Ce gaz renferme la moitié de son volume d'oxygène.

Un litre d'acide carbonique pèse 1gr,977 et $\frac{1,977}{0,0896}=22,1$.

$$CO^2=22.$$

Ce gaz renferme un volume d'oxygène égal au sien. Il peut être considéré, par hypothèse, comme formé d'un volume de carbone et d'un demi-volume d'oxygène condensés en un volume.

Un litre d'acide sulfureux pèse 2gr,89 et $\frac{2,89}{0,0896}=32,0$.

$$SO^2=32.$$

Ce gaz renferme son volume d'oxygène.

Un litre d'acide sulfhydrique pèse 1gr,547 et $\frac{1,547}{0,0896}=17,1.$
$HS=17.$

Ce gaz renferme son volume d'hydrogène.

Un litre d'acide iodhydrique pèse 5gr,77 et $\frac{5,77}{0,0896}=63,8.$
$HI=127,9$, qui divisé par $2=63,9.$

Un litre de cyanogène pèse 2gr,336 et $\frac{2,336}{0,0896}=26,0.$
$C^2Az=26.$

Ce gaz renferme son volume d'azote.

Un litre de gaz des marais pèse 0gr,720 et $\frac{0,720}{0,0896}=8,0.$
$C^2H^4=16$, qui divisé par $2=8.$

Ce gaz renferme le double de son volume d'hydrogène.

Un litre de gaz oléfiant pèse 1gr,258 et $\frac{1,258}{0,0896}=14,0.$
$C^4H^4=28$, qui divisé par $2=14.$

Ce gaz renferme le double de son volume d'hydrogène.

Un litre d'hydrogène phosphoré pèse 1gr,51 et $\frac{1,51}{0,0896}=16,9.$
$PH^3=34$, qui divisé par $2=17.$

Ce gaz renferme une fois et demie son volume d'hydrogène.

Un litre de fluorure de bore pèse 2gr,99, et $\frac{2,99}{0,0896}=33,4.$
$BF^6=134,6$, qui divisé par $4=33,6.$

Un litre de fluorure de silicium pèse 4gr,66 et $\frac{4,66}{0,0896}=52,0.$
$SiF^3=77,8$, qui divisé par $\frac{4}{3}=51,9.$

Ces relations s'appliquent non-seulement à la densité des corps gazeux, mais aussi à la densité des vapeurs.

En effet :

Un litre de vapeur de brôme pèse 7gr,17 et $\frac{7,17}{0,0896}=80,0.$
$Br=80,0.$

Un litre de vapeur d'iode pèse 11gr,32 et $\frac{11,32}{0,0896}=126,4.$
$I=126,9.$

Un litre de vapeur d'arsenic pèse 13gr,7 et $\frac{13,7}{0,0896}=153.$
$As=75,0$, qui multiplié par $2=150.$

Un litre de vapeur de phosphore pèse 5gr,72 et $\frac{5,72}{0,0896}=63,5.$
$P=31,0$, qui multiplié par $2=62.$

Un litre de vapeur de soufre pèse 8gr,48 et $\frac{8,48}{0,0896}=94,6.$
$S=16,0$, qui multiplié par $6=96.$

Un litre de vapeur de mercure pèse 9gr,02 et $\frac{9,02}{0,0896}=100,6$.

$Hg=100,0$.

Les vapeurs des corps composés obéissent à la loi, et pour la rendre sensible par des exemples, il nous suffira de comparer leurs densités, ce qui revient, en somme, à comparer leurs poids sous un volume donné.

La densité de la vapeur d'eau $=0,622$. Si l'on divise ce nombre par la densité de l'hydrogène qui $=0,0692$, on obtient un quotient $=9$, et l'on a d'ailleurs :

$HO=9,0$.

Un litre de vapeur d'eau renferme un litre d'hydrogène et un demi-litre d'oxygène, le tout condensé d'un tiers.

La densité de la vapeur de protochlorure de phosphore égale 4,87 et $\frac{4,87}{0,0692}=68,8$.

$PCl^3=137,5$, qui divisé par $2=68,8$.

Un litre de cette vapeur renferme un demi-litre de chlore et un quart de litre de vapeur de phosphore.

La densité de la vapeur du perchlorure de phosphore égale 3,66 et $\frac{3,66}{0,0692}=51,7$.

$PCl^5=208,5$, qui divisé par $4=52,1$.

Un litre de cette vapeur renferme 1 $\frac{1}{4}$ litre de chlore et $\frac{1}{8}$ de litre de phosphore; ou bien encore un demi-litre de chlore et un demi-litre de protochlorure de phosphore.

La densité de la vapeur du sulfure de carbone égale 2,645 et $\frac{2,645}{0,0692}=38,0$.

$CS^2=38$.

Un litre de cette vapeur renferme $\frac{1}{6}$ de litre de vapeur de soufre.

La densité de la vapeur de l'alcool égale 1,613 et $\frac{1,613}{0,0692}=23,3$.

$C^4H^6O^2=46$, qui divisé par $2=23$.

Les exemples qui précèdent comprennent la plupart des cas qui peuvent se présenter dans la comparaison des densités des gaz et des vapeurs; ils montrent toute la généralité de la loi et ils en précisent la signification. En effet, cette loi n'implique pas une proportionnalité absolue des densités de vapeurs aux équivalents, même dans les corps simples; mais elle indique que le rapport des densités des corps gazeux est le même que le rapport de leur équivalent multiplié par un nombre simple. Ce nombre est tantôt 1, tantôt 2, tantôt $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, et dans des cas exceptionnels 6 et $\frac{2}{3}$.

On exprime souvent ce fait en disant que l'équivalent d'un corps représente 1 volume, $\frac{1}{2}$ volume, 2 volumes, 4 volumes, $\frac{1}{6}$ de volume, etc. Dans tous les cas, on doit observer que les nombres donnés par l'expérience ne s'accordent que d'une manière approximative avec les résultats du calcul : cet écart est dû à une cause facile à concevoir : pour que les densités de vapeurs fussent tout à fait comparables, il faudrait que ces densités demeurassent les mêmes, quelle que fût la température et la pression à laquelle on les a déterminées. Or, ceci n'est pas vrai d'une manière absolue : d'une part, les gaz ne se dilatent pas avec la température d'une manière uniforme, indépendante de la nature propre de chacun d'eux; d'autre part, ils n'obéissent pas exactement à la loi de Mariotte : ils s'écartent de cette loi et de celle de la dilatation uniforme par la chaleur d'autant plus qu'ils sont plus voisins de leur liquéfaction. Or, c'est dans cette condition défavorable que l'on est obligé de déterminer la densité de la plupart des gaz et celle de toutes les vapeurs; on ne doit donc pas être surpris si le rapport entre les densités de vapeurs et les équivalents n'est pas rigoureusement exact. Mais il est, en général, très-approximatif, ne souffre guère d'exceptions et s'accorde aujourd'hui avec plusieurs centaines de densités de vapeurs déterminées par l'expérience. Aussi ne saurait-on refuser à cet ensemble de faits la signification d'une loi physique de la plus haute importance.

La découverte de cette loi est due à Gay-Lussac. Faite dans le premier quart de ce siècle, elle a concouru pour une très-grande part à établir sur ses bases actuelles la théorie des équivalents.

La loi qui précède permet de résoudre divers problèmes, en connaissant seulement les équivalents des corps et la densité de l'hydrogène.

1. Combien faut-il décomposer de chlorate de potasse pour obtenir un litre d'oxygène sec à 0° et sous la pression de $0^{m}760$.

Un litre d'oxygène pèse environ $16=2\times8$ fois autant qu'un litre d'hydrogène, car un équivalent d'oxygène, 8, répond à 1 volume, tandis qu'un équivalent d'hydrogène, 1, répond à 2 volumes. Donc 1 litre d'oxygène pèse environ $0^{gr}0896\times16=1^{gr}434$, et la question est ramenée à celle-ci : Combien faut-il de chlorate de potasse pour obtenir $1^{gr}434$ d'oxygène?

On a :

$$O^6 : KO,ClO^5 :: 48 : 122,6 :: 1.434 : x.$$

x donnera le poids du chlorate de potasse.

2. Combien faut-il dissoudre de fer pour dégager une quantité

d'hydrogène capable d'enlever un ballon pesant 200 kilogrammes? (température 0°, pression 0m760.)

1 mètre cube d'hydrogène pesant 0k090 environ déplace 1 mètre cube d'air pesant 1k29, et peut dès lors soulever un poids de 1k29—0k09=1k2; pour soulever 200 k., il faut employer $\frac{200}{1,2}$=167 mètres cubes d'hydrogène, lesquels pèsent 0k090 × 167 = 15k03. Or, 28 parties de fer produisent 1 partie d'hydrogène.

Donc on a

1 : 28 : : 15k03 : x.

x donnera le poids du fer.

VII. Loi des chaleurs spécifiques.—Une autre loi physique a été rattachée peu de temps après à ces mêmes équivalents, c'est la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques des corps simples. En voici l'énoncé :

Pour élever d'un même nombre de degrés des poids équivalents des divers corps simples, il faut employer sensiblement la même quantité de chaleur, ou des quantités de chaleur qui soient entre elles comme des nombres simples. En d'autres termes, les chaleurs spécifiques des corps simples sont en raison inverse de leurs équivalents.

Ainsi la chaleur spécifique du cuivre : 0,095 multipliée par son équivalent 31,6 = 3,02.

La chaleur spécifique du fer : 0,114 × 28 = 3,08.

La chaleur spécifique de l'iode : 0,054 × 126,9 = 3,42.

La chaleur spécifique du phosphore : 0,189 × 31 = 5,86, qui divisé par 2 = 2,93.

La chaleur spécifique de l'arsenic : 0,814 × 75 = 6,10, qui divisé par 2 = 3,05.

La chaleur spécifique du soufre : 0,202 × 16 = 3.23.

La chaleur spécifique de l'argent : 0,057 × 107,9 = 6,15, qui divisé par 2 = 3,07.

Les chaleurs spécifiques des corps composés de constitution chimique analogue sont de même en raison inverse de leurs équivalents. Cette loi, comme on peut le voir par les exemples cités, n'est qu'approximative. Diverses causes physiques qu'il serait trop long de discuter ici s'opposent à ce qu'elle puisse représenter exactement les phénomènes.

On ne parlera pas ici de diverses autres propriétés physiques des corps, que l'on a cherché à lier également aux équivalents chimiques; en général, ces rapprochements ne présentent un

intérêt réel que quand ils portent sur des groupes spéciaux de composés chimiques d'une constitution semblable, et plus particulièrement sur les composés isomorphes.

L'ensemble des lois qui viennent d'être exposées sous une forme rigoureuse, mais plutôt abstraite que vraiment physique, peut se représenter d'une manière plus simple à l'aide de quelques hypothèses, désignées d'ordinaire sous le nom de *théorie atomique*. Sans discuter, quant à présent, ces hypothèses dont le fond n'est guère contestable, mais qu'il serait nécessaire d'exprimer par des formules plus délicates, je me bornerai à les résumer ici dans les termes consacrés par l'usage.

On peut admettre que les corps simples, pris sous un poids déterminé, sont formés d'un nombre fini de particules indivisibles ou atomes : le poids et le volume de chacune de ces particules sont finis et déterminés. Quand deux corps simples se combinent, à chaque atome de l'un s'unit un nombre simple et nécessairement entier d'atomes de l'autre corps, d'où résultent la loi des proportions définies, la loi des proportions multiples et la loi des équivalents. Ces derniers expriment les rapports entre les poids des atomes (ou ces mêmes rapports multipliés par des nombres simples).

Un même volume des divers corps simples pris à l'état gazeux renferme le même nombre d'atomes (ou des nombres qui sont dans un rapport simple), d'où résulte la loi des volumes gazeux.

Ces atomes se remplacent les uns les autres dans les composés isomorphes.

Enfin, les atomes des divers corps simples exigent la même quantité de chaleur pour s'échauffer d'un même nombre de degrés.

M. BERTHELOT.

CHAPITRE IV. — CARACTÈRES SPÉCIAUX DES DIFFÉRENTES CLASSES DE CORPS.

MÉTALLOÏDES.

Les métalloïdes, dont le nombre, comme nous l'a montré la nomenclature, est égal à 15, ne peuvent être rapprochés les uns des autres par des propriétés physiques analogues : à ce point de

vue, en effet, ils diffèrent de la façon la plus complète : les uns sont gazeux, tantôt liquéfiables sous pression, tantôt complétement réfractaires à cette action ; les autres liquides, les autres solides.

Aucune propriété physique ne leur est commune, et l'on ne peut, par suite, les différencier des métaux par ce moyen. C'est à tort qu'on a dit quelquefois que les métalloïdes différaient de ceux-ci par l'absence d'éclat métallique. Les travaux récents exécutés sur le bore, le silicium, etc., ont démontré qu'il en pouvait être autrement.

Mais, au point de vue des propriétés chimiques, les métalloïdes se rapprochent les uns des autres par l'activité qu'ils manifestent pour se combiner avec l'un d'eux, l'oxygène, en formant dans ce cas des composés acides. Tandis que les métaux, en effet, en se combinant avec l'oxygène, donnent généralement naissance à des bases, les métalloïdes, dans les mêmes circonstances, forment des acides énergiques doués d'une grande stabilité. En outre, et c'est là une propriété caractéristique, les oxydes qu'ils peuvent engendrer ne possèdent jamais de propriétés basiques.

A côté de cette propriété générale aux métalloïdes, l'expérience en fait connaître d'autres qui sont communes à plusieurs d'entre eux; celles-ci ont permis de classer les métalloïdes par groupes d'analogues, de manière à constituer des sortes de familles naturelles, dont les membres jouent dans les combinaisons sensiblement le même rôle, et se substituent les uns aux autres. Ces groupes sont au nombre de quatre :

1er GROUPE.	2e GROUPE.	3e GROUPE.	4e GROUPE.
Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Carbone.
Chlore.	Soufre.	Phosphore.	Bore.
Brôme.	Sélénium.	Arsenic.	Silicium.
Iode.	Tellure.		
Fluor.			

Il serait difficile dès à présent d'établir par quelles relations les corps de chaque groupe se rapprochent les uns des autres ; c'est seulement au fur et à mesure de notre marche que nous pourrons faire ressortir ce que chacun d'eux présente de saillant et d'essentiel.

MÉTAUX.

Les métaux sont des corps opaques, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, possédant un éclat particulier, auquel

on a donné le nom d'*éclat métallique*, et qui disparaît quand les métaux sont divisés.

L'opacité des métaux ne se maintient que lorsqu'on les regarde sous une certaine épaisseur; réduits à l'état de lame très-mince, ils deviennent translucides, et laissent quelquefois passer une certaine quantité de lumière, colorée. L'or battu, par exemple, laisse passer une lumière verte.

On compte actuellement 46 métaux; mais il en est qui sont fort peu connus; et le nombre de ceux qu'on peut considérer comme importants se réduit à 29.

Les propriétés principales caractérisant les métaux sont : la densité, la conductibilité pour le calorique et l'électricité, la fusibilité, la ductilité, la malléabilité (ductilité au laminoir ou sous le marteau), la ténacité, la dureté.

Les métaux sont tous solides à la température ordinaire, à l'exception du mercure. Ils fondent tous à des températures qui varient pour chaque métal; ils peuvent même entrer en vapeurs.

Tous s'unissent avec l'oxygène; la combinaison se fait quelquefois avec dégagement de chaleur et de lumière. Le corps qui en résulte (oxyde) a généralement un aspect terne, qui ne rappelle en rien l'éclat du métal qui l'a formé.

Il existe plusieurs sortes d'oxydes, correspondant à divers degrés d'oxydation du métal. Les principaux sont ceux qui peuvent s'unir avec les acides et donner naissance à des sels. Ce sont les oxydes dits *basiques*. Il existe en outre quatre classes d'oxydes qui sont : les oxydes indifférents, les oxydes acides, les oxydes singuliers et les oxydes salins; nous les examinerons bientôt.

Les métaux s'unissent tous au chlore, au brôme, à l'iode et au fluor, soit directement, soit indirectement, et forment alors des composés parfaitement définis.

Le soufre se combine également avec les métaux, et donne lieu à un sulfure quand le métal forme des oxydes faibles, et à un sulfate quand il forme une base puissante.

Quant à l'hydrogène, à l'azote, au phosphore, à l'arsenic, au bore, au silicium, au carbone, ce n'est que difficilement et dans des cas assez rares qu'ils forment avec les métaux des combinaisons définies.

Les métaux en s'unissant entre eux forment les *alliages*, composés qui jouent un grand rôle dans l'industrie. Il est rare en effet qu'un métal possède isolément toutes les propriétés qu'exige son emploi dans les arts.

L'affinité plus ou moins grande des métaux pour l'oxygène rend leur action décomposante sur l'eau très-variable. C'est sur cette propriété qu'est basée la classification, due à Thénard, et que représente le tableau suivant.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

1re SECTION.	Absorbant l'oxygène et décomposant l'eau à toutes les températures.	Potassium. Sodium. Lithium. Calcium. Baryum. Strontium.
2e SECTION.	Absorbant l'oxygène à la température la plus élevée. Décomposant l'eau au-dessus de + 50°. Ces oxydes sont indécomposables par la chaleur seule.	Magnésium. Manganèse. Aluminium. Glucinium. Zirconium. Yttrium. Thorium. Cérium. Lanthane. Didyme. Erbium. Terbium.
3e SECTION.	Absorbant l'oxygène au rouge. Décomposant l'eau au-dessus de + 100°, mais au-dessous du rouge. Les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule. Ces métaux décomposent l'eau en présence des acides énergiques.	Fer. Nickel. Cobalt. Chrôme. Vanadium. Zinc. Cadmium. Uranium.
4e SECTION.	Absorbant l'oxygène au rouge. Décomposant l'eau au rouge sombre. Les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule. Ces métaux ne décomposent pas l'eau en présence des acides énergiques; ils décomposent l'eau, pour la plupart, en présence de la potasse.	Tungstène. Molybdène Osmium. Tantale. Titane. Étain. Antimoine. Niobium. Ilménium. Pélopium.
5e SECTION.	Absorbant l'oxygène au rouge. Ne décomposant l'eau qu'à une température très-élevée, et très-faiblement. Les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule. Ils ne décomposent l'eau ni en présence des alcalis ni en présence des acides.	Cuivre. Plomb. Bismuth.
6e SECTION.	Les oxydes se réduisent facilement par la chaleur seule. Ils ne décomposent l'eau à aucune température même en présence des acides et des alcalis.	Mercure. Argent. Rhodium. Iridium. Palladium. Ruthénium. Platine. Or.

ACIDES.

Si les oxydes ou bases sont faciles à rapprocher par certaines propriétés générales, il n'en est pas de même des acides ; ceux-ci, en effet, présentent une grande diversité de caractères.

Nous n'avons pas à revenir ici sur la division en oxacides et hydracides indiquée par la nomenclature; c'est à un autre point de vue que nous devons les étudier.

On peut cependant les diviser en deux classes assez distinctes : les acides produits par les métalloïdes et ceux produits par les métaux.

Les acides proprement dits possèdent, en général, une assez grande stabilité ; ils résistent bien à la chaleur ; presque tous peuvent être volatilisés, quelques-uns sont gazeux ; ils possèdent presque tous cette saveur aigre à laquelle ils doivent leur nom ; tous sont plus ou moins solubles dans l'eau ; quelques-uns sont solides et cristallisables.

Les acides métalliques, au contraire, ne présentent aucune stabilité ; ils se décomposent très-aisément en donnant des produits d'oxydation d'un degré inférieur, rappelant ainsi la tendance constante des métaux à former des bases plutôt que des acides.

Leur énergie de saturation vis-à-vis des bases varie beaucoup, et ne peut servir à les classer ; elle ne peut que déterminer un caractère général et essentiel pour les grouper ensemble. Il en est de même de l'action qu'ils exercent sur la teinture bleue de tournesol qu'ils colorent en rouge intense, ainsi qu'on l'a déjà signalé.

OXYDES.

Les composés formés par l'union des métaux avec l'oxygène portent le nom d'*oxydes*. Nous avons vu qu'on les divisait en cinq classes :

1° Les oxydes *basiques*, capables de s'unir aux acides pour donner naissance à des sels définis; les plus importants sont les oxydes des métaux alcalins.

2° Les oxydes *acides*, qui peuvent se combiner avec les bases pour former des sels définis et qui s'unissent très-rarement avec les acides. Tels sont les acides tungstique, antimonique, etc.

3° Les oxydes *indifférents*, qui peuvent, comme l'indique leur

nom, s'unir tantôt avec les bases et tantôt avec les acides pour former des sels. Telle est l'alumine (oxyde d'aluminium).

4° Les oxydes *singuliers*, qui ne s'unissent jamais ni aux acides, ni aux bases. Quelques-uns d'entre eux, mis en présence des hydracides, les décomposent, abandonnent leur oxygène qui se combine à l'hydrogène de l'acide pour former l'eau, tandis que le métal s'unit au radical que l'acide laisse en liberté. Avec les oxacides, ils perdent une partie de leur oxygène, qui se dégage ou s'unit à l'eau pour former du bioxyde d'hydrogène. Tels sont le bioxyde de manganèse et le bioxyde de baryum. D'autres, le sous-oxyde de plomb, par exemple, en contact avec des acides, sont décomposés en métal et en protoxyde qui s'unit avec l'acide.

5° Les oxydes *salins*, qui ne sont réellement que des combinaisons de protoxyde avec un oxyde plus oxygéné du même métal. Tel est l'oxyde rouge de manganèse, Mn^3O^4, qu'on peut représenter par la formule $(MnO)^2 + MnO^2$.

Un grand nombre d'oxydes sont réduits par le gaz hydrogène sous l'influence de la chaleur : le métal est mis en liberté en même temps qu'il se forme de l'eau. Il faut excepter les oxydes des métaux des deux premières sections.

Le charbon réduit à l'état métallique tous les oxydes réductibles par l'hydrogène et ceux de quelques métaux des deux premières sections, notamment la soude et la potasse.

Le soufre agit sur la plupart des oxydes sous l'influence de la chaleur. Quand la base est forte, il se forme un sulfate; quand elle est faible, c'est un sulfure qu'on obtient.

Parmi les oxydes, on désigne particulièrement, sous le nom d'*alcalis*, la potasse, la soude, la lithine et l'ammoniaque. Les trois premiers corps résultent de l'union de l'oxygène avec un métal : ce sont les alcalis fixes; l'ammoniaque ou alcali volatil est un azoture d'hydrogène. Tous ces corps, dissous dans l'eau, possèdent la propriété de bleuir le papier de tournesol rougi par un acide. Ils peuvent neutraliser les acides les plus puissants.

On a rapproché des alcalis, sous le nom de *terres alcalines*, plusieurs autres oxydes peu solubles ou insolubles dans l'eau, tels que la chaux, la baryte, la strontiane et la magnésie, tous corps exerçant la même action sur le tournesol, et neutralisant de même les acides puissants.

Les alcalis proprement dits produisent généralement des sels solubles dans l'eau, tandis que le plus grand nombre des sels formés par les terres alcalines sont insolubles dans ce liquide.

HYDRATES.

L'eau est susceptible de s'unir avec la presque totalité des corps composés connus, pour donner naissance à des combinaisons qui portent le nom d'*hydrates*. Elle joue, dans ce cas, un rôle assez important, car elle exalte les propriétés du corps avec lequel elle est entrée en combinaison.

On connaît des hydrates acides, des hydrates basiques et des sels hydratés.

On prépare les hydrates en traitant par l'eau le corps pris à l'état anhydre. Il se manifeste le plus souvent un dégagement de chaleur indiquant la production d'une combinaison.

Un même corps peut former plusieurs hydrates parfaitement distincts.

La présence de l'eau dans certains composés augmente leur solubilité, ou même leur donne une solubilité qu'ils ne possèdent pas à l'état anhydre. Certains oxydes, par exemple, perdent, quand on leur enlève leur eau d'hydratation, la propriété de se dissoudre dans les acides, et, par suite, de former des sels.

Lorsqu'elle se combine avec les composés salins de manière à constituer des sels hydratés, l'eau donne à ceux-ci la tendance à cristalliser et la forme cristalline qu'ils perdent presque toujours quand on leur enlève leur eau de constitution. On connaît cependant des sels qui cristallisent à l'état anhydre, mais ils sont rares.

La présence de l'eau dans les sels change quelquefois leur aspect. Ainsi le sulfate de cuivre hydraté est d'un beau bleu, tandis qu'il est blanc à l'état anhydre.

Le calorique est l'agent le plus souvent employé pour déshydrater un composé, quel qu'il soit. Il est des cas cependant où il ne suffit pas. C'est ce qui arrive pour la potasse, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, etc.

Quelques réactifs avides d'eau, l'acide sulfurique, l'alcool, ont, dans certains cas, la propriété de déshydrater les substances contenant de l'eau ; par exemple, le sulfate de fer, etc.

CHLORURES.

Ces sels, à l'état anhydre, sont formés de chlore et d'un corps simple. Souvent ils renferment de l'eau d'hydratation, et affectent alors des formes cristallines diverses.

Les chlorures sont tantôt fluides et volatils (chlorures d'arsenic,

d'étain); tantôt solides, fusibles et facilement volatilisables (chlorures de cobalt, de zinc); tantôt solides, fusibles et se volatilisant seulement à une très-haute température (chlorure d'argent, chlorures alcalins). Quelques-uns, soumis à une température élevée, se décomposent (chlorures d'or, de platine) et leur métal est mis en liberté.

Au contact de l'eau, les chlorures se comportent de diverses façons.

Les chlorures alcalins sont tous très-solubles dans ce liquide. Les chlorures des métaux proprement dits sont : les uns solubles dans l'eau (chlorures de nickel, de cobalt, de manganèse, etc.), les autres décomposables par ce liquide en un oxyde correspondant au chlorure et en acide chlorhydrique (chlorure de bismuth, chlorure d'antimoine). Enfin, quelques-uns sont peu solubles dans l'eau (chlorure de plomb, protochlorure de mercure). Le chlorure d'argent y est totalement insoluble.

Beaucoup de chimistes admettent qu'un chlorure anhydre, mis au contact de l'eau, se transforme en un composé salin, qui serait un chlorhydrate de l'oxyde du métal. On s'appuie, pour démontrer ce fait, sur la différence qui existe dans les propriétés physiques, la couleur, la solubilité, par exemple, des chlorures anhydres et de ces mêmes chlorures hydratés. Ces composés dissous jouent en effet le rôle de véritables sels et se comportent en conséquence dans toutes les réactions.

Les chlorures peuvent, en s'unissant entre eux, donner naissance à des composés qu'on nomme des chlorures doubles; ils peuvent aussi se combiner à des oxydes pour former des oxychlorures. Les chlorures ne sont pas décomposés par le charbon; mais ils sont tous réduits par l'hydrogène, à l'exception des chlorures des métaux des deux premières sections.

BROMURES.

Les brômures sont les composés formés par l'union du brôme avec un corps simple. Ils jouissent des caractères principaux que possèdent les chlorures, et sont tout à fait isomorphes avec ces derniers. Ils sont moins volatils, mais sont comme eux généralement solubles. Le brômure d'argent fait exception.

Les métaux, dont les chlorures sont décomposables par l'eau, ont aussi leurs brômures détruits par ce liquide.

IODURES.

L'iode forme des composés analogues aux chlorures et aux brômures. On les distingue cependant de ceux-ci parce qu'ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau et beaucoup moins volatils. Les iodures alcalins sont seuls aisément solubles et tendent à dissoudre les autres iodures insolubles dans l'eau, en formant ainsi des iodures doubles.

Les iodures alcalins ne sont pas décomposés par la chaleur, même au contact de l'air. Les autres sont en grande partie décomposés, dans les mêmes conditions, en iode libre et en oxyde. Le chlore les décompose tous en formant un chlorure et en dégageant l'iode. Le brôme agit de même en les transformant en brômures.

FLUORURES.

En traitant les alcalis par l'acide fluorhydrique, on obtient des corps analogues aux chlorures, brômures et iodures. Ils sont tous solubles dans l'eau et ont une grande tendance à se combiner avec de nouvelles quantités d'acide fluorhydrique pour donner lieu à de véritables sels, les fluorhydrates de fluorure, dans lesquels le fluorure joue le rôle de base.

Les fluorures alcalino-terreux et terreux sont tous insolubles, ou du moins très-peu solubles dans l'eau. Il en est de même des composés du fluor avec les métaux proprement dits; cependant le fluorure d'argent fait exception.

Les fluorures sont très-peu volatils; ils sont pour la plupart indécomposables par la chaleur.

CYANURES.

Le cyanogène, *radical composé* (azoture de carbone, C^2Az), que nous verrons jouer un rôle semblable à ceux du chlore, du brôme, etc., s'unit comme eux aux métaux et forme des composés qui portent le nom de *cyanures*.

Les cyanures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Presque tous les autres sont insolubles dans ce liquide, mais solubles dans les solutions de cyanure de potassium. Ils ont une réaction fortement alcaline sur les réactifs colorés; la plupart, les cyanures alcalins surtout, résistent à l'action d'une température élevée sans se décomposer.

Les cyanures sont détruits par l'action prolongée de l'eau

bouillante. Ils donnent ainsi naissance à des formiates, en laissant dégager de l'ammoniaque. Les acides les plus faibles mettent l'acide cyanhydrique des cyanures en liberté.

SULFURES.

Presque tous les métaux sont attaqués directement par le soufre sous l'influence d'une température qui n'a pas besoin d'être très-élevée. Quelquefois même, et le fer est dans ce cas, ils peuvent se combiner à froid avec ce métalloïde, pourvu qu'ils se trouvent dans un milieu humide. Le soufre peut aussi agir sur les oxydes métalliques, chasser l'oxygène et s'y substituer, de manière à former des sulfures analogues par leur composition aux oxydes dont ils proviennent.

Généralement, les sulfures métalliques présentent un aspect terne. Il n'y a d'exception que pour ceux des métaux des troisième et cinquième sections, qui possèdent, au contraire, un éclat métallique très-prononcé. Ils sont tous fragiles, à l'exception du sulfure d'argent, qui peut être martelé.

Les sulfures sont tous attaqués par l'oxygène. Avec les sulfures de la première section, on obtient des sulfates; avec ceux de la troisième et de la cinquième section, ainsi qu'avec le sulfure de manganèse, il se forme soit des oxydes, soit des sulfates, soit un mélange des deux, suivant que l'on opère à une température plus ou moins élevée. Avec les sulfures des métaux de la quatrième section, on obtient, par l'action de l'oxygène, un oxyde et de l'acide sulfureux. Les sulfures des métaux de la sixième section, chauffés en présence de l'oxygène, sont réduits à l'état métallique; ils se décomposent même sous l'influence de la chaleur seule. D'autres peuvent, placés dans les mêmes conditions, se sublimer sans décomposition. Tel est le sulfure de cadmium. Quand on soumet à l'action de la chaleur un sulfure très-sulfuré, celui-ci peut perdre une partie du soufre qu'il renferme, tandis qu'il se forme un sulfure moins sulfuré. C'est ainsi que se décompose la pyrite de fer :

$$2\,FeS^2 = Fe^2S^3 + S.$$

Les sulfures métalliques sont tous, à l'exception de ceux des métaux de la première section, insolubles dans l'eau ou décomposés par elle; les sulfures qui sont décomposés par l'eau sont ceux d'aluminium, de zirconium et de magnésium. Parmi les sulfures métalliques proprement dits, il en est qui sont susceptibles de se

dissoudre dans les sulfures alcalins, et qui forment alors de véritables composés salins nommés *sulfosels*, dans lesquels l'un des sulfures, celui du métal alcalin, joue le rôle d'une base, tandis que l'autre joue le rôle d'un acide. C'est ce qui arrive pour les sulfures d'or, de platine, etc., qui se dissolvent facilement dans le sulfure de potassium.

Les sulfures sont décomposés par les acides, les monosulfures alcalins le sont par les acides les plus faibles. Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement d'acide sulfhydrique ; les polysulfures alcalins, dans les mêmes conditions, dégagent de l'hydrogène sulfuré, mais il se produit en même temps un dépôt de soufre.

CHLORATES.

L'acide chlorique s'unit avec les bases et forme des composés salins appelés *chlorates*, dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est $\frac{1}{5}$. De tous ces composés, le plus commun et le plus employé est le chlorate de potasse. Les chlorates fusent comme les nitrates quand on les projette sur des charbons rouges. Calcinés, ils dégagent de l'oxygène et laissent un résidu de chlorure (voir *Préparation de l'oxygène*). Les chlorates sont généralement peu solubles.

HYPOCHLORITES.

Les hypochlorites sont tous solubles dans l'eau et possèdent une odeur caractéristique, celle de l'eau de Javel, cette odeur est due à l'acide hypochloreux. Ils détruisent les couleurs végétales : telle est la cause de leur emploi dans le blanchiment des tissus.

SULFATES.

L'acide sulfurique, en se combinant avec les bases, donne naissance à des composés salins parfaitement définis, tantôt solubles, comme les sels des oxydes alcalins, tantôt insolubles ou très-peu solubles, tels que ceux formés par les oxydes alcalino-terreux (chaux, baryte, etc.).

Dans les sulfates neutres, le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide est $\frac{1}{3}$. Lorsque ce rapport est $\frac{1}{6}$ on a des bisulfates, sels qui possèdent une réaction très-acide, et dont le symbole est $MO,2SO^3$ (M désignant un métal quelconque).

Les sulfates neutres, excepté les alcalins et alcalino-terreux,

ainsi que ceux d'argent et de protoxyde de manganèse, ont une réaction acide sur les réactifs colorés.

Tous les sulfates sont décomposés par le charbon ; le métal est quelquefois mis en liberté, mais il se forme, dans la plupart des cas, un monosulfure ou un polysulfure, qui peut être mélangé avec une certaine quantité d'oxyde.

Tous les sulfates se décomposent à une température élevée, à l'exception des sulfates alcalins, alcalino-terreux et de ceux de magnésie et de plomb.

SULFITES.

L'acide sulfureux s'unit aux diverses bases pour donner naissance à des sels dans lesquels le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide est $\frac{1}{2}$. Les sulfites alcalins sont tous solubles dans l'eau. Les sulfites alcalino-terreux sont insolubles dans ce liquide; ils se décomposent sous l'influence d'acides même très-étendus.

Les sulfites ont une grande tendance à absorber l'oxygène et à passer à l'état de sulfates. Aussi est-il fort difficile de se procurer un sulfite exempt de sulfate. Par une température élevée, même en vase clos, les sulfites sont décomposés en sulfates et sulfures.

HYPOSULFITES.

Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Traités par les acides, ils laissent dégager de l'acide sulfureux, en même temps qu'il se produit un dépôt de soufre. Lorsqu'on les traite par l'iode, ils se transforment en iodures et en tétrathionates. Cette réaction est caractéristique.

SELS DE LA SÉRIE THIONIQUE.

Le soufre en se combinant avec l'oxygène produit, ainsi qu'on le verra plus tard, outre les acides sulfurique et sulfureux, cinq corps acides que l'on a réuni en une série à laquelle on a donné le nom de série thionique.

Les sels que forment ces acides sont tous fort instables, à l'exception des hyposulfates, qui ne se décomposent pas facilement. Tous les autres, pentathionates, tétrathionates, etc., se décomposent au contact de l'eau, en déposant du soufre et en se transformant en sulfites ou sulfates.

AZOTATES.

Les azotates possèdent tous une assez grande solubilité. Dans les azotates neutres, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est $\frac{1}{5}$. Il existe des azotates basiques, dans lesquels on trouve 2, 3 et 6 fois plus de base que dans les azotates neutres. On ne connaît pas encore d'azotate acide.

Tous les azotates sont décomposables à une chaleur suffisamment élevée. Les uns se transforment d'abord en hypoazotites ou azotites, et en oxygène, deutoxyde d'azote et azote. Les autres sont décomposés directement en leurs éléments, sans qu'il y ait formation d'acide azoteux, et, par suite, d'azotites. Les azotates sont décomposés aussi par l'acide sulfurique concentré, qui met l'acide azotique en liberté.

PHOSPHATES.

L'acide phosphorique a une très-grande affinité pour les bases et il les neutralise complétement. Dans les phosphates, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est $\frac{3}{5}$. Les phosphates sont fixes. Ils peuvent fondre, mais rarement se volatiliser et se décomposer, même sous l'influence d'une température très-élevée. Par le refroidissement ils prennent généralement l'aspect vitreux.

L'acide phosphorique est tribasique, c'est-à-dire que pour former un sel, il exige toujours trois équivalents soit de base, soit d'eau de combinaison.

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau et ont sur les réactifs colorés une action alcaline. Tous les autres sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau; mais tous sont solubles dans les acides azotique, chlorhydrique, et même acétique.

L'action de la chaleur sur les phosphates donne lieu à des résultats remarquables : en effet ceux qui renferment trois équivalents de base fixe sont indécomposables dans ces circonstances; mais ceux qui contiennent deux équivalents de base fixe et un d'eau basique abandonnent ce dernier équivalent à une température élevée, pour donner naissance à de nouveaux sels auxquels on a donné le nom de pyrophosphates, et dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est $\frac{2}{5}$; quand on chauffe de même les phosphates renfermant seulement un équivalent de base fixe et deux d'eau de combinaison, on obtient une nouvelle série de sels que l'on nomme métaphosphates, et dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est $\frac{1}{5}$.

Chauffés avec trois fois leur poids de potassium ou de sodium, les phosphates sont transformés en phosphures, qui, au contact de l'eau, donnent de l'hydrogène phosphoré, qu'on reconnaît à son odeur alliacée.

Les pyrophosphates alcalins sont solubles dans l'eau et ont une réaction alcaline sur les réactifs colorés. Les autres pyrophosphates sont insolubles dans ce liquide, mais solubles dans les acides, et, pour la plupart, dans un excès de phosphate.

ARSÉNIATES.

Dans les arséniates neutres, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est $\frac{3}{5}$. Ces sels présentent des traits frappants de ressemblance avec les phosphates.

Les arséniates neutres sont tous insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque. Mais ils sont tous solubles dans les solutions acides ou dans les solutions de sels ammoniacaux, et notamment de chlorhydrate d'ammoniaque. Il faut cependant faire une exception. Il existe un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien qui est, comme le phosphate de cette nature, tout à fait insoluble.

Traités par le charbon, les arséniates donnent de l'arsenic libre qui se sublime.

Traités par l'hydrogène, les arséniates donnent du gaz hydrogène arsénié, reconnaissable à ce que sa flamme laisse déposer sur un corps froid des taches d'arsenic.

ARSENITES.

L'acide arsénieux se combine avec tous les oxydes métalliques et forme ainsi des sels dans lesquels, quand ils sont neutres, le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide est $\frac{2}{3}$.

Les arsenites alcalins sont solubles dans l'eau; les autres le sont fort peu, ou même sont tout à fait insolubles.

Les sels formés par l'acide arsénieux sont presque tous décomposés par l'action de la chaleur, avec dégagement d'arsenic et formation d'arséniate.

Les arsenites sont tous réduits par le charbon, quand leurs bases sont faciles à réduire; il se forme dans ce cas des arseniures métalliques; quand les bases sont fortes, elles se transforment en carbonates et l'arsenic se volatilise. Comme la température à laquelle on opère est généralement élevée, il y a presque toujours

décomposition instantanée du carbonate formé, et il reste seulement des oxydes.

CARBONATES.

L'acide carbonique, en s'unissant avec les bases, donne naissance à des composés salins parfaitement définis. Il peut former des protocarbonates, des sesquicarbonates et des bicarbonates.

Dans les premiers, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est $\frac{1}{2}$; dans les seconds, ce rapport est $\frac{1}{3}$; dans les troisièmes il égale $\frac{1}{4}$.

A l'exception des carbonates alcalins, tous sont insolubles dans l'eau. Quelques-uns, et notamment celui de chaux, sont solubles en petite quantité dans l'eau chargée d'acide carbonique. Les carbonates solubles ont tous une réaction alcaline sur les réactifs colorés.

Les carbonates sont décomposés à une température élevée, à l'exception de ceux de soude, de potasse et de lithine.

Ces composés peuvent être caractérisés par la propriété qu'ils possèdent au plus haut degré de faire une vive effervescence quand on les traite par un acide. Le gaz qui se dégage est inodore et précipite l'eau de chaux.

BORATES.

L'acide borique, en se combinant avec les corps basiques, forme des sels dans lesquels, quand ils sont neutres, le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide est $\frac{1}{3}$.

Les borates alcalins sont solubles dans l'eau et exercent toujours une réaction alcaline sur les réactifs colorés. Les borates formés par les autres oxydes sont insolubles ou fort peu solubles dans ce même dissolvant.

Les borates, quels qu'ils soient, résistent à une température excessivement élevée sans subir aucune altération. Cependant, si la chaleur est très-forte et surtout très-longtemps soutenue, ils peuvent se décomposer en laissant l'acide borique se volatiliser. Les borates, quand ils ont été fondus, prennent, en se refroidissant, un aspect tout à fait analogue à celui du verre, et, suivant la nature de la base du borate employé, les substances vitreuses ainsi obtenues peuvent être transparentes, incolores ou colorées de diverses façons.

SILICATES.

L'acide silicique se combine avec les bases en plusieurs proportions, surtout par la voie sèche. On regarde comme neutres les silicates dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base et celui de l'acide est $\frac{1}{3}$.

Tous les silicates sont insolubles, à l'exception des silicates alcalins contenant un excès de base. On transforme les silicates insolubles en sels solubles en les fondant avec de la potasse ou de la soude en excès.

Les silicates, en raison même de la fixité de l'acide, sont indécomposables par la chaleur. Ils subissent, à une température généralement élevée, la fusion visqueuse.

CHAPITRE V.—LOIS DES RÉACTIONS CHIMIQUES.

§ Ier. DIFFÉRENTS CAS DE RÉACTIONS. — Les corps dont nous venons d'énoncer les propriétés générales réagissent les uns sur les autres suivant des lois invariables et précises, dont la découverte est due à l'illustre Berthollet. On ne saurait apporter trop d'attention à l'étude de leur mécanisme, car c'est de leur connaissance approfondie que dépend l'étude tout entière de la chimie.

Ces lois régissent toutes les combinaisons et les décompositions qui peuvent se produire entre deux corps donnés; examinons donc quels sont les cas qui peuvent se présenter.

1° Deux métalloïdes, deux métaux, un métalloïde et un métal mis en présence, peuvent ou se combiner ou rester inertes; dans ce cas, ils obéissent à la seule loi de l'affinité, et c'est d'elle seule que dépend le phénomène chimique qui peut s'accomplir entre eux.

2° Un métal ou un métalloïde, mis en contact avec un corps binaire, peut ou non donner lieu à une réaction, suivant que son affinité pour l'un des deux éléments du corps binaire sera plus grande ou plus faible que celle de l'autre élément pour celui-ci, et, en somme, c'est encore la loi ordinaire de l'affinité qui seule régit ces phénomènes.

3° Un acide peut réagir sur un sel.

4° Une base peut réagir sur un sel.

5° Un sel peut réagir sur un autre sel.

Dans ces trois derniers cas, ce n'est plus seulement à la loi de l'affinité que les corps obéissent, et les réactions qui peuvent se produire entre eux sont régies par des lois nouvelles; nous les examinerons successivement.

§ II. ACTION DES ACIDES SUR LES SELS. — Un sel et un acide étant mis en présence, nous devrons considérer deux cas principaux : celui où l'acide ajouté n'est point le même que celui qui se trouve déjà combiné, et ensuite celui où l'acide est le même.

Considérons d'abord le premier cas. Dans quatre circonstances diverses, il y aura décomposition du sel : l'acide qu'il renfermait sera mis en liberté, et l'acide ajouté viendra s'y substituer en quantité équivalente; cette importante décomposition a lieu lorsque :

1° *L'acide ajouté peut donner avec la base du sel un composé insoluble ou moins soluble que le sel préexistant.*

Exemple : l'azotate de baryte est soluble, le sulfate ne l'est pas; si on ajoute de l'acide sulfurique à de l'azotate de baryte, il y aura décomposition, précipitation du sulfate de baryte et mise en liberté de l'acide azotique :

$$\underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{BaO, AzO^5}_{\text{Azotate de baryte.}} = \underbrace{SO^3, BaO}_{\text{Sulfate de baryte.}} + \underbrace{AzO^5, HO.}_{\text{Acide azotique.}}$$

2° *L'acide existant dans le sel est insoluble ou moins soluble que celui que l'on ajoute.*

Exemple : l'acide silicique est insoluble, l'acide sulfurique est fort soluble; si on ajoute ce dernier à une solution de silicate de soude, il y aura décomposition, formation de sulfate de soude et mise en liberté de l'acide silicique.

$$\underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{SiO^3, NaO}_{\text{Silicate de soude.}} = \underbrace{SiO^3, HO}_{\text{Acide silicique.}} + \underbrace{SO^3, NaO.}_{\text{Sulfate de soude.}}$$

3° *L'acide existant dans le sel est plus volatil que celui que l'on ajoute.*

Exemple : l'acide carbonique est plus volatil que l'acide sulfurique (il est gazeux); si on verse ce dernier sur du carbonate de soude, il y aura décomposition, formation de sulfate de soude et mise en liberté de l'acide carbonique.

$$\underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{NaO, CO^2}_{\text{Carbonate de soude.}} = \underbrace{SO^3, NaO}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CO^2.}_{\text{Acide carbonique.}}$$

4° *Les différences que nous venons de signaler entre les deux acides, au point de vue de la solubilité et de la fixité, étant faibles ou même nulles, l'un des acides se trouve employé en grand excès par rapport à l'autre.*

Exemple : l'acide sulfhydrique et l'acide carbonique n'ont entre eux, à ce point de vue, que de faibles différences ; il semble donc qu'en traitant un carbonate par l'acide sulfhydrique, ou un sulfhydrate par l'acide carbonique, aucune réaction ne doive avoir lieu ; il y aura cependant décomposition lorsqu'une certaine quantité de carbonate sera traitée par un grand excès d'acide sulfhydrique, ou réciproquement, lorsqu'une certaine quantité de sulfhydrate sera traitée par un grand excès d'acide carbonique.

$$\underbrace{NaO, CO^2}_{\text{Carbonate de soude.}} + \underbrace{HS}_{\text{Acide sulfhydrique.}} = \underbrace{NaS}_{\text{Sulfure de sodium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}},$$

$$\underbrace{NaS}_{\text{Sulfure de sodium.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{NaO, CO^2}_{\text{Carbonate de soude.}} + \underbrace{HS.}_{\text{Acide sulfhydrique.}}$$

Examinons maintenant le second cas, celui où l'acide ajouté est le même que celui qui préexiste dans le sel. Il pourra arriver alors : ou bien que l'acide se mélange au sel sans produire aucun effet, ou bien qu'il active sa dissolution dans l'eau, ou bien enfin que s'ajoutant au sel neutre il forme avec lui un sel acide, comme, par exemple :

$$\underbrace{KO, SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{KO\,(SO^3)^2}_{\text{Bisulfate de potasse.}} + \underbrace{HO.}_{\text{Eau.}}$$

§ III. ACTION DES BASES SUR LES SELS. — La plus grande analogie règne entre les lois régissant cet ordre de phénomènes et celles que nous venons d'exposer. Si l'on met en présence une base nouvelle et un sel, il y a décomposition, c'est-à-dire union de l'acide avec la nouvelle base et mise en liberté de la première, lorsque :

1° *La base nouvelle peut former avec l'acide un sel insoluble ou moins soluble que le sel primitif.*

2° *La base nouvelle étant soluble, celle qui est combinée à l'acide est insoluble ou moins soluble que l'autre.*

3° *La base du sel primitif est plus volatile que celle que l'on ajoute.*

4° *Enfin, la base ajoutée étant insoluble ainsi que celle du sel primitif, la décomposition peut avoir lieu néanmoins.*

Si la base ajoutée était la même que celle renfermée par le sel

primitif, on observerait les mêmes phénomènes que nous avons signalés dans le cas de l'addition d'un acide à un sel qui le renferme déjà.

§ IV. ACTION MUTUELLE DES SELS LES UNS SUR LES AUTRES. — Nous considérerons ici trois cas : celui où les sels sont dissous l'un et l'autre ; celui où ils sont mélangés par la voie sèche; enfin celui où l'un d'eux seulement est dissous, l'autre étant insoluble.

Le premier cas est régi par une loi facile et d'une généralité remarquable : *Toutes les fois que deux sels sont mis en présence, si, par l'échange de leurs bases et de leurs acides, ils peuvent former deux sels dont l'un soit ou insoluble, ou moins soluble que les deux primitifs, ou incapable de se dissoudre dans la quantité de dissolvant employée, une double décomposition a lieu, le sel moins soluble prend naissance et se précipite.*

Exemple : le sulfate de soude et l'azotate de baryte sont tous deux solubles, tandis que le sulfate de baryte ne l'est pas; si nous mélangeons les deux premiers, une double décomposition aura lieu ; l'acide sulfurique, remplaçant l'acide azotique uni à la baryte, formera du sulfate insoluble ; tandis que cet acide azotique, s'unissant à la soude ainsi mise en liberté, formera de l'azotate de soude qui restera dans la liqueur.

$$\underbrace{NaO, SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{BaO, AzO^5}_{\text{Azotate de baryte.}} = \underbrace{NaO, AzO^5}_{\text{Azotate de soude.}} + \underbrace{BaO, SO^3}_{\text{Sulfate de baryte.}}.$$

Le deuxième cas est celui où les sels sont mélangés par la voie sèche ; la double décomposition a lieu alors *toutes les fois que par l'échange des acides et des bases un sel pourra prendre naissance qui sera plus volatil que les deux sels primitifs.* On le voit, la loi possède sensiblement le même énoncé dans ces deux circonstances ; seulement, dans la deuxième, la volatilité remplace la solubilité comme condition.

Exemple : le sulfate d'ammoniaque est moins volatil que le chlorhydrate d'ammoniaque, il en est de même du chlorure de sodium ; si nous chauffons un mélange de sulfate d'ammoniaque et de chlorure de sodium, une double décomposition aura lieu, et nous verrons du chlorhydrate d'ammoniaque se volatiliser, tandis qu'il restera dans l'appareil employé du sulfate de soude non volatil.

$$\underbrace{SO^3, AzH^4O}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{Na, Cl}_{\text{Chlorure de sodium.}} = \underbrace{NaO, SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{AzH^4, Cl.}_{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}$$

Le troisième cas, enfin, a été examiné, non plus par Berthollet, mais par Dulong ; il se rapporte aux réactions exercées au sein d'une liqueur par un sel insoluble sur un autre sel soluble. La loi découverte par Dulong peut s'énoncer ainsi :

Il y a double décomposition toutes les fois que la base du sel insoluble peut former avec l'acide du sel soluble une combinaison insoluble douée d'une forte cohésion.

Exemple : le sulfate de baryte insoluble bouilli avec une solution de carbonate de soude donnera naissance à du carbonate de baryte insoluble et à du sulfate de soude. Mais la question des masses intervient ici d'une manière remarquable, et il faudra, pour opérer cette réaction, employer un grand excès de carbonate alcalin ; en renversant les circonstances, c'est-à-dire en faisant bouillir une faible quantité de carbonate de baryte avec un grand excès de sulfate de soude, on obtiendra même la réaction inverse, de telle sorte que l'on pourra avoir à volonté :

$$\underbrace{BaO, SO^3}_{\text{Sulfate de baryte.}} + \underbrace{NaO, CO^2}_{\text{Carbonate de soude.}} = \underbrace{NaO, SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{BaO, CO^2}_{\text{Carbonate de baryte.}},$$

$$\underbrace{BaO, CO^2}_{\text{Carbonate de baryte.}} + \underbrace{NaO, SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} = \underbrace{NaO, CO^2}_{\text{Carbonate de soude.}} + \underbrace{BaO, SO^3}_{\text{Sulfate de baryte.}}.$$

§ V. FORMULES GÉNÉRALES.—Telles sont les lois qui régissent les réactions des différents composés chimiques; elles semblent complexes au premier abord, mais toutes peuvent aisément se ramener au même principe, celui de la double décomposition.

Lorsqu'il s'agit de l'action des sels les uns sur les autres, rien n'est plus facile, et c'est là le type même de la double décomposition, dont on peut donner une sorte de formule générale de la manière suivante : Soient A et A′ deux acides, B et B′ deux bases formant deux sels que nous écrirons A + B et A′ + B′; mettons ces sels en présence, et faisons entre les deux un échange, par un déplacement en croix :

A . . . . B
A′ . . . . B′

supposons que A aille à B′ et A′ à B; toutes les fois que AB′ ou A′B sera insoluble ou moins soluble que AB et A′B′, il y aura double décomposition. Le résultat sera le même par la voie sèche, lorsque AB′ ou A′B sera plus volatil que AB et A′B′.

Les lois régissant l'action des bases ou des acides sur les sels

pourront de même rentrer dans cette formule générale, car bases et acides sont toujours hydratés ou mélangés avec l'eau, et dès lors celle-ci intervient de manière à faire de la base ou de l'acide un hydrate, c'est-à-dire un véritable sel, qui se trouve alors soumis aux lois qui régissent l'action mutuelle des sels les uns sur les autres.

Quelques exemples embrassant un assez grand nombre de cas feront comprendre et rendront facile à saisir le mécanisme si important de la double décomposition.

1° *Action des acides sur les sels.* — Prenons de l'acide sulfurique (hydraté naturellement) et de l'azotate de baryte :

Acide sulfurique hydraté = SO^3 + HO,
Azotate de baryte = AzO^5 + BaO.

Examinons ce que peut fournir cet échange en croix dont nous parlions tout à l'heure : de l'azotate d'eau, c'est-à-dire de l'acide azotique hydraté, et du sulfate de baryte; or, l'expérience nous apprend que celui-ci est insoluble; donc il y aura double décomposition.

Traitons de l'azotate de soude par ce même acide sulfurique hydraté :

Acide sulfurique hydraté = SO^3 + HO,
Azotate de soude = AzO^5 + NaO.

L'acide azotique hydraté qui peut se former est plus volatil que l'acide sulfurique; donc il y aura double décomposition, et ainsi de suite.

2° *Action des bases sur les sels.* — Ici encore il en sera de même; prenons de la potasse hydratée, et mélangeons-la avec du sulfate de cuivre:

Hydrate de potasse = HO + KO,
Sulfate de cuivre = SO^3 + CuO.

L'hydrate d'oxyde de cuivre qui peut se former, ainsi que l'indique le croisement des lignes, est insoluble; donc il y aura double décomposition.

Il en sera de même, si nous considérons la volatilité au lieu de la solubilité.

3° *Action mutuelle des sels.* — La généralité de la formule sera plus saillante encore dans ce cas que dans les deux premiers.

Prenons deux sels, l'azotate de plomb et le carbonate de soude, mettons-les en présence :

Azotate de plomb $= AzO^5 + PbO$,

Carbonate de soude $= CO^2 + NaO$.

L'expérience nous apprend que le carbonate de plomb est insoluble, tandis que les deux autres sels se dissolvent aisément; donc il y aura double décomposition, et le carbonate de plomb se précipitera.

Il est inutile d'insister davantage sur ce point; quelques exercices apprendront rapidement l'usage du mécanisme si simple et si précieux de la double décomposition.

CHAPITRE VI.—MÉTALLOÏDES ET LEURS COMBINAISONS.

OXYGÈNE.

Eq' = 8. Symb. = O.

L'oxygène est le métalloïde le plus commun; on peut même dire que, de tous les corps connus, il est dans la nature le plus abondant. Un calcul approximatif montre que les substances formant la croûte de la terre renferment environ 40 pour 100 d'oxygène.

L'oxygène a été entrevu par Scheele, mais c'est Priestley qui, le premier, en 1774, parvint à l'isoler, en le retirant de l'oxyde de mercure, connu alors sous le nom de *précipité per se*. Cet illustre chimiste étudia les propriétés de ce gaz; et Lavoisier, un an après, en reconnut la présence dans l'air, qu'on avait jusqu'à cette époque regardé comme un des éléments de la nature.

Voici comment il opéra :

Il prit un ballon dans lequel il introduisit quelques grammes de mercure; ce ballon était muni, comme l'indique la figure 1, d'un long col courbé, et dont l'extrémité était engagée dans une cloche graduée P, placée sur un vase renfermant du mercure RS. Le métal se trouvait ainsi en contact avec l'air renfermé dans tout l'appareil. Il chauffa le ballon à peu près au point d'ébullition du mercure. Au bout de deux ou trois jours, il vit se former des pellicules rouges sur la surface du métal renfermé dans le ballon, et remarqua en même temps que l'air contenu dans la cloche

diminuait sensiblement de volume. L'expérience fut continuée pendant onze jours. Ce temps écoulé, Lavoisier reconnut que l'air

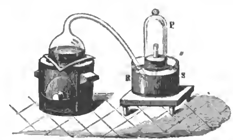


Fig. 1.—Appareil de Lavoisier pour l'analyse de l'air.

renfermé dans tout l'appareil était réduit environ aux $\frac{4}{5}$ de son volume primitif, et que le gaz qui restait était impropre à servir à la combustion et à la respiration : c'était l'azote. Prenant alors les petites pellicules rouges formées à la surface du mercure et les chauffant à une forte température, Lavoisier obtint par leur décomposition un gaz activant la respiration et produisant une combustion très-énergique des corps déjà enflammés : c'était l'oxygène. Réunissant les deux gaz, il retrouva dans le mélange toutes les propriétés de l'air atmosphérique, dont la composition fut dès lors connue. L'étude de l'oxygène fut ensuite continuée par Lavoisier, Grothiüs et Davy.

L'oxygène est gazeux et n'est pas liquéfiable par les moyens actuels. Il est incolore, inodore, insipide et magnétique. Il est essentiel à la respiration et à la combustion, qu'il active beaucoup quand il est pur. Sa densité est égale à 1,10563. Un litre à 0°, et à la pression normale $0^{m},76$, pèse $1^{gr},42976$. Il est peu soluble dans l'eau. Ce liquide en absorbe $\frac{1}{22}$ de son volume. L'oxygène a une très-grande tendance à la combinaison. Il s'unit avec tous les corps simples ; avec les métalloïdes, il forme des acides ; avec les métaux, il donne naissance, le plus souvent, à des composés jouant le rôle de bases.

Quand on soumet l'oxygène à l'action des étincelles produites par les courants d'induction, le gaz est modifié dans ses propriétés physiques et surtout dans ses propriétés chimiques. On lui donne alors le nom d'*oxygène ozonisé*, ou simplement d'*ozone*.

L'oxygène entre dans la composition de l'eau pour 89 centièmes ; et forme les 21 centièmes de l'air.

Ce gaz se prépare de plusieurs manières :

1° Par le chlorate de potasse : lorsque dans une cornue en verre

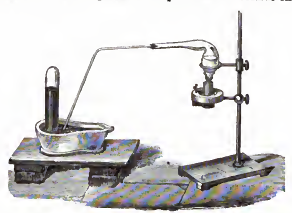


Fig. 2.—Préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse.

on soumet ce sel à l'action de la chaleur, il se décompose en oxygène et en chlorure de potassium :

$$KO, ClO^5 = KCl + O^6.$$

2° Par le bioxyde de mercure, qui, sous l'influence d'une température élevée, se dédouble en oxygène et en mercure :

$$HgO = Hg + O.$$

3° Par le bioxyde de manganèse soumis à l'action d'une forte chaleur. Il se forme de l'oxyde rouge de manganèse et de l'oxygène :

$$3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2 = (MnO, Mn^2O^3) + O^2.$$

4° Par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique : il se forme du sulfate de manganèse, et du gaz oxygène est mis en liberté :

$$MnO^2 + SO^3 = MnO, SO^3 + O.$$

Dans ces derniers temps, M. Boussingault a fait connaître un procédé par lequel on peut espérer rendre industrielle la préparation de l'oxygène. La baryte (BaO) chauffée au rouge obscur est susceptible d'absorber l'oxygène de l'air et de se transformer en bioxyde de baryum (BaO^2), qui, à une température beaucoup plus forte, laisse dégager tout l'oxygène absorbé et régénère ainsi de la baryte avec laquelle on peut recommencer l'opération.

M. Boussingault opère de la façon suivante : L'air dépouillé

d'acide carbonique par un passage à travers un flacon renfermant une solution de baryte caustique D, arrive dans un tube de porcelaine ou de grès B, verni intérieurement, placé sur un fourneau long et contenant de la baryte caustique.

Voici comment se fait l'expérience :

Au moyen du flacon C, on fait passer un courant d'air sur la baryte chauffée au rouge sombre : l'oxygène est absorbé. Quand on voit, par un calcul approximatif, que toute la baryte est passée

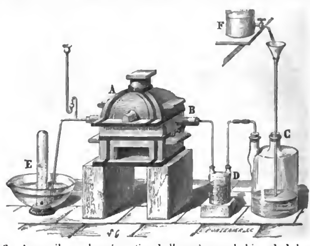


Fig. 3 —Appareil pour la préparation de l'oxygène par le bioxyde de baryum.

à l'état de bioxyde de baryum, on chauffe à la température du rouge cerise le bioxyde de baryum ; l'oxygène se dégage et se rend dans l'éprouvette E. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir le tube de porcelaine au rouge obscur, et on fait passer de l'air de nouveau ; on recommence, en un mot, la série d'opérations que nous venons d'indiquer. Cette préparation de l'oxygène est des plus simples, et peut donner de grandes quantités de gaz.

L'oxygène pur n'a jusqu'ici que peu d'usages. On peut cependant l'appliquer dans les fabriques de platine, pour fondre ce métal ; au moyen d'un chalumeau particulier, on dirige la flamme formée par un mélange de gaz d'éclairage sur le métal placé dans un petit four de chaux vive.

OZONE.

L'ozone ne doit pas être considéré comme un corps simple

nouveau. Tout porte à croire que ce corps est de l'oxygène à un état particulier; mais ses propriétés toutes spéciales doivent lui faire occuper une place distincte à côté de ce métalloïde.

Ce corps a été découvert il y a peu de temps. On doit à M. Schœnbein les connaissances que l'on possède actuellement sur l'ozone. Il avait été entrevu cependant depuis longtemps. Ainsi, Priestley, soumettant un espace limité plein d'air atmosphérique à une suite d'étincelles électriques, avait constaté la présence d'un composé susceptible de rougir la teinture de tournesol. Van Marum avait observé, ainsi que beaucoup d'autres physiciens, l'odeur vive et désagréable que l'on sent auprès d'une machine électrique en fonction. Enfin, en 1840, M. Schœnbein remarqua que la même odeur existait dans l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par la pile. Alors il commença une série d'études remarquables sur ce corps qu'il regarda d'abord comme nouveau, mais qui fut bientôt reconnu pour être de l'oxygène modifié, et dont les propriétés chimiques étaient très-exaltées.

Le procédé le plus simple pour obtenir l'ozone consiste à placer des bâtons de phosphore humides dans un grand flacon bouché. On se le procure encore en décomposant l'eau par la pile, et en

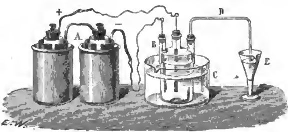


Fig. 4.—Appareil pour montrer la formation de l'ozone par l'électrolyse de l'eau.

A, deux éléments de Bunsen.
B, flacon à trois tubulures renfermant les deux électrodes en platine et de l'eau fortement acidulée avec de l'acide sulfurique.
C, vase rempli d'eau froide.
D, tube abducteur du gaz ozonisé.
E, verre renfermant le réactif ozonoscopique.

recueillant l'oxygène qui provient de cette action. Enfin on l'obtient en plus grande quantité en traitant le bioxyde de baryum ou le bichromate de potasse par l'acide sulfurique.

L'ozone est gazeux et possède une odeur désagréable rappelant celle du poisson en putréfaction. Sa tendance à la combinaison est très-énergique et dépasse de beaucoup celle que possède l'oxygène dans les mêmes conditions.

A la température ordinaire, il oxyde les métaux oxydables, et même l'argent. Sous l'influence des alcalis, il fait passer l'azote à l'état d'acide azotique. Il décolore les matières colorantes. Il décompose l'iodure de potassium et met l'iode en liberté. C'est même cette propriété qui sert à le faire reconnaître dans certains cas. Si l'on prend un papier amidonné trempé dans une solution d'iodure de potassium, et qu'on fasse agir sur lui de l'ozone, l'iode mis en liberté colore le papier en bleu. Un moyen plus sûr de constater la présence de ce gaz est de le mettre en contact avec du papier blanc sans colle imprégné de teinture alcoolique de résine de gaïac, et séché ensuite à l'abri de la lumière. S'il y a de l'ozone, le papier prend une couleur bleue myosotis.

HYDROGÈNE.

Eq^t = 1. Symb. = H.

Ce gaz est permanent, incolore, inodore et insipide quand il est parfaitement pur. Il est 14 fois et demie plus léger que l'air; sa densité est de 0,0691. Il est inflammable, mais impropre à la combustion ainsi qu'à la respiration. En brûlant, il développe une énorme quantité de chaleur.

L'hydrogène, en se combinant avec l'oxygène, c'est-à-dire en brûlant, donne naissance à de l'eau, qu'on doit considérer comme le *protoxyde d'hydrogène*. En s'unissant avec le chlore, il forme l'acide chlorhydrique. Il se combine avec tous les métalloïdes et s'unit avec deux métaux seulement. Dans la nature, ce gaz ne se rencontre jamais isolé; mais il existe un grand nombre de moyens de le préparer.

1° En décomposant l'eau par la pile : on obtient au pôle négatif un dégagement d'hydrogène, qu'on peut facilement recueillir.

2° En décomposant l'eau par le potassium : ce métal, très-facilement oxydable, s'empare de l'oxygène en mettant l'hydrogène en liberté.

$$\underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{K}_{\text{Potassium.}} = \underbrace{KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{H}_{\text{Hydrogène.}}$$

On prépare ordinairement ce gaz en attaquant le zinc par de l'acide sulfurique hydraté. Ce métal, sous l'influence de l'acide, décompose l'eau, passe à l'état d'oxyde de zinc qui se combine à l'acide, et l'hydrogène devient libre. Voici l'équation qui rend compte de la réaction :

$$\underbrace{Zn}_{\text{Zinc.}} + \underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{ZnO, SO^3}_{\text{Sulfate de zinc.}} + \underbrace{H}_{\text{Hydrogène.}}$$

On emploie l'appareil suivant.

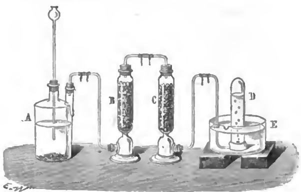


Fig. 5.—Appareil pour la préparation de l'hydrogène pur.

A, flacon où se degage l'hydrogène.
B, eprouvette remplie de morceaux de pierre ponce impregnee d'une solutinn de potasse.
C, eprouvette remplie de morceaux de pierre ponce impregnee d'une solution de sublime corrosif (bichlorure de mercure).
D, éprouvette où vient se rendre le gaz purifié.

Le zinc contenant presque toujours un peu de soufre et d'arsenic, le gaz obtenu est impur et possède une odeur désagréable, due à la présence de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène arsénié. On le purifie en le faisant passer sur de la pierre ponce imprégnée de potasse, sur de la pierre ponce humectée de sublimé corrosif, ou plus simplement sur du charbon.

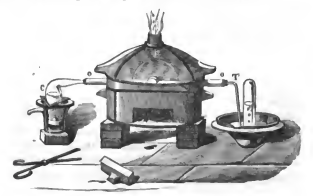


Fig. 6.—Appareil pour la préparation de l'hydrogène au moyen do la vapeur d'eau et du fer.

C, coruue d'où se degage la vapeur d'eau.
O, tube en porcelaine chauffe au rouge et rempli de fer métallique en tournures.
T, epronvette sous laquelle se rend le gaz hydrogene.

Nous citerons encore un quatrième mode de préparation de

l'hydrogène. Si l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine ou de grès, l'eau est décomposée, son oxygène se fixe sur le fer qui passe à l'état d'oxyde magnétique; l'hydrogène seul se dégage et se rend dans une cloche placée sous l'eau. L'appareil est des plus simples, comme l'indique la figure 6.

L'hydrogène pur n'a d'emploi que dans les laboratoires de chimie, pour opérer les réductions de certains oxydes métalliques. Combiné avec le carbone, et formant alors des composés gazeux dits *carbures d'hydrogène*, il est employé à l'éclairage des villes et au chauffage. Le gaz d'éclairage est aussi employé maintenant pour gonfler les aréostats.

EAU.

Eq^t = 9. Symb. = HO.

L'eau a été regardée, jusqu'à la fin du XVIIIe siècle, comme un élément. Mais vers cette époque on remarqua qu'elle prenait naissance dans la combustion du gaz inflammable (hydrogène), et l'on crut pouvoir en conclure que l'eau est un corps composé. Il était réservé à Lavoisier de le démontrer. C'est lui qui, en effet, avec l'aide de Laplace, parvint à former de l'eau en combinant directement l'oxygène et l'hydrogène. Il en obtint ainsi 19 grammes. Plus tard, MM. Gay-Lussac et de Humboldt démontrèrent que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène. Bientôt l'analyse vint confirmer tous ces faits. En effet, soumettant l'eau à l'action d'un courant voltaïque, on la vit se décomposer en ses deux éléments, et donner ainsi naissance à deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène.

L'eau est le corps le plus répandu sur la surface du globe; mais elle n'est jamais pure, même lorsqu'elle est claire et incolore. Elle contient toujours des matières gazeuses ou salines en dissolution. On la débarrasse de toutes ces impuretés fixes par la *distillation*, opération très-simple qui consiste à faire entrer l'eau en vapeurs par l'ébullition et à condenser ces vapeurs dans un vase d'une propreté absolue. L'appareil destiné à cette opération porte le nom d'*alambic*. Il est construit comme l'indique la figure 7.

L'eau introduite dans la cucurbite A est chauffée par le foyer F. La vapeur formée est condensée dans le serpentin S, et l'eau obtenue est recueillie dans le vase B.

L'eau ainsi préparée est pure. On l'emploie dans les pharmacies

et dans les laboratoires de chimie, sous le nom d'*eau distillée*.



Fig. 7.—Alambic pour la distillation de l'eau.

F, foyer.
C, Cucurbite dans laquelle l'eau entre en ebullition.
A, chapiteau où la vapeur commence à se condenser.
T, tuyau que parcourent l'eau condensee et la vapeur.
S, serpentin dans lequel s'achève la condensation.
B, ecoulement de l'eau distillee.
R, vase rempli d'eau froide servant a refroidir le serpentin.
D, arrivee de l'eau froide.
P, ecoulement de l'eau échauffée par le contact du serpentin.

Pour qu'une eau distillée soit considérée comme pure, il faut :

Qu'elle soit neutre aux réactifs colorés (teinture et papier de tournesol);—qu'elle ne laisse dégager aucun gaz par l'ébullition, et ne laisse aucun résidu après son évaporation sur une lame de platine;—qu'elle ne précipite pas par le nitrate d'argent acidulé; —par le nitrate de baryte acidulé ; — par l'eau de chaux ; — par l'oxalate d'ammoniaque ; — par l'acétate de plomb.

Après l'eau distillée, viennent se placer, par ordre décroissant de pureté, l'*eau de pluie*, l'*eau de source*, l'*eau de puits*. Toutes ces eaux contiennent des matières étrangères en dissolution, et lorsque ces matières étrangeres y sont en quantité un peu considérable, les eaux sont dites *minéralisées* (voir *Eaux* et *Eaux minérales*).

A l'état liquide, l'eau est incolore et inodore, mais on ne peut pas dire qu'elle soit insipide ; c'est, au contraire, parce que l'eau ordinaire a une certaine saveur que l'on trouve à l'eau

distillée un goût désagréable et fade, tandis que cette dernière n'a sans doute sur nos organes aucune action réelle. La saveur de l'eau ordinaire est due aux matières salines qu'elle tient en dissolution.

La densité de l'eau a été prise pour unité. Un litre d'eau distillée prise à 4°,1 et à la pression normale de 0m,76 pèse 1 kilogramme. La température de 4°,1 a été choisie parce qu'à cette température l'eau présente le phénomène remarquable d'un maximum de densité.

L'eau, en se solidifiant, affecte des formes cristallines bien définies, appartenant toutes au système rhomboédrique. On la désigne alors sous le nom de *glace*.

La glace est plus légère que l'eau. Sa densité est égale à 0,918. Un volume de glace à 0° ne pèse pas plus qu'un même volume d'eau à 10°; chose facile à comprendre, car ces deux températures étant à peu près également éloignées de celle du maximum de densité, l'eau possède dans les deux cas une densité égale.

L'eau affecte encore un état tout particulier auquel on a donné le nom d'état sphéroïdal. Quand on en projette quelques gouttes sur une lame métallique parfaitement polie et chauffée au rouge, on voit cette eau prendre une forme sphérique et tourner rapidement en divers sens sur la plaque, sans qu'on remarque d'évaporation très-prononcée. L'eau, dans ce cas, ne mouille pas le métal; elle en est séparée par une couche de vapeur. Aussitôt que la température du métal est assez abaissée pour que l'eau puisse le mouiller, il se produit une vaporisation instantanée, et tellement prompte qu'elle engendre une sorte d'explosion, due à la grande quantité de vapeurs formée dans un temps très-court. C'est à cette cause que l'on peut attribuer, dans certains cas, les explosions des machines à vapeur.

Au point de vue chimique, l'eau se distingue de tous les autres corps par les deux propriétés suivantes qu'elle possède au plus haut degré : 1° sa faculté dissolvante; 2° son indifférence chimique.

Elle peut être considérée tantôt comme un acide, tantôt comme une base. Dans les hydrates alcalins, on peut, en effet, la regarder comme un acide; dans les hydrates acides, au contraire, l'eau joue le rôle d'une base. Comme exemple du premier cas, on peut citer l'hydrate de potasse (KO,HO); comme exemple du second, l'acide sulfurique monohydraté (SO^3,HO). L'eau entre presque toujours dans la constitution des sels, et le plus souvent

est nécessaire à leur cristallisation. Peu de sels cristallisent à l'état anhydre.

L'eau est décomposée à froid par les métaux de la première section; au rouge, par les métaux des troisième et quatrième sections. Ceux de la troisième la décomposent à froid en présence des acides énergiques.

EAU OXYGÉNÉE OU BIOXYDE D'HYDROGÈNE.

$Eq^{t}=17.$ Symb. = HO^{2}.

Lorsqu'on met, dans certaines conditions, l'eau en contact avec l'oxygène naissant, on obtient un composé particulier, découvert par Thénard : c'est le bioxyde d'hydrogène, qu'on désigne aussi sous le nom d'*eau oxygénée*. Ce composé est fort instable ; les moindres causes suffisent pour le décomposer en eau et en oxygène.

On prépare l'eau oxygénée de la manière suivante :

On attaque, par petites quantités, du bioxyde de baryum par l'acide chlorhydrique pur étendu de deux fois son volume d'eau distillée. Il se forme du chlorure de baryum et l'oxygène naissant se combine à l'eau pour former le bioxyde d'hydrogène. Une équation très-simple explique cette réaction :

$$BaO^{2} + HCl + HO = BaCl + HO + HO^{2}.$$

On précipite ensuite le chlorure de baryum par l'acide sulfurique, qui met l'acide chlorhydrique en liberté et rétablit les conditions premières. On filtre, on ajoute une nouvelle quantité de bioxyde, et on répète ce traitement jusqu'à ce que l'eau soit suffisamment chargée, on élimine alors l'acide chlorhydrique par le sulfate d'argent et l'acide sulfurique qui l'a remplacé est précipité par la baryte. La liqueur filtrée est évaporée dans le vide.

Le bioxyde d'hydrogène est dans certains cas l'agent oxydant par excellence. Il agit sur les matières colorantes, comme le fait le chlore, et les détruit. Il fait passer presque tous les corps à leur maximum d'oxydation. Malheureusement ce composé est trop instable et trop difficile à conserver pour qu'il soit d'un usage fréquent. A 20°, s'il est en dissolution concentrée, il se dédouble en eau et en oxygène qui se dégage en produisant quelquefois une forte explosion. Il est décomposé par le bioxyde de manganèse, l'or, le platine divisé, la fibrine du sang, etc. Tous ces corps n'agissent que par leur présence dans cette circonstance.

CHLORE.

Éq^t = 35,5. Symb. = Cl.

Le chlore à l'état de combinaison est très-abondant dans la nature. Il s'y trouve toujours sous la forme de chlorures, tels que le sel marin (chlorure de sodium), le sel ammoniac, etc.

Les propriétés du chlore gazeux sont très-importantes. Il est jaune pâle, légèrement verdâtre. Sa couleur est caractéristique. Il a une odeur forte et désagréable. Il est tout à fait impropre à la respiration, et exerce même sur les poumons une action désorganisatrice. Il n'est pas combustible, mais agit comme comburant vis-à-vis de certains corps. C'est ainsi que l'antimoine, projeté dans le chlore, brûle en donnant naissance au chlorure de ce métal.

La densité du chlore est égale à 2,44. Un litre de ce gaz pèse 3^{gr}17.

Le chlore est soluble dans l'eau, qui en absorbe environ deux fois son volume.

Son affinité pour l'oxygène n'est pas très-grande. Il forme avec lui cinq acides qui n'acquièrent une certaine stabilité qu'en s'unissant avec les bases. Ce sont : l'acide hypochloreux (ClO) ; l'acide chloreux (ClO^3) ; l'acide hypochlorique (ClO^4) ; l'acide chlorique (ClO^5); l'acide perchlorique (ClO^7). Son affinité pour l'hydrogène est, au contraire, des plus énergiques. Il suffit de mélanger ces deux gaz et d'exposer le mélange aux rayons du soleil pour que la combinaison s'effectue avec bruit et entraîne souvent la rupture du vase. Il se forme dans ce cas de l'acide chlorhydrique.

Ce métalloïde s'unit, du reste, avec tous les corps simples connus, et ses combinaisons sont généralement stables.

Le chlore gazeux se prépare en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de manganèse, et du chlore est mis en liberté. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$MnO^2 + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

Le chlore, étant soluble dans l'eau et attaquant le mercure, ne pourrait être recueilli sur les cuves ordinaires. Quand on veut le préparer à l'état sec, on le fait passer dans un tube contenant une substance desséchante (chlorure de calcium spongieux ou ponce imbibée d'acide sulfurique). Le gaz arrive ensuite à la partie inférieure d'un flacon bien sec, et, en vertu de sa pesanteur,

chasse l'air du vase qui se trouve bientôt rempli de chlore pur;

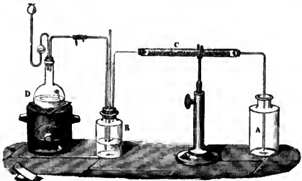


Fig. 8.—Appareil pour la préparation du chlore sec.

D, ballon renfermant le mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse.
B, flacon laveur renfermant de l'eau.
C, tube dessicateur rempli de chlorure de calcium en fragments.
A, flacon sec où se rend le gaz chlore.

Quand on veut obtenir ce gaz dissous dans l'eau, on emploie l'appareil suivant, désigné sous le nom d'*appareil de Woolf*.

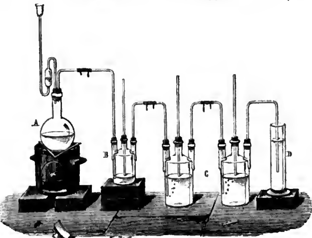


Fig. 9.—Appareil de Woolf pour la préparation du chlore dissous.

A, ballon d'où se dégage le gaz chlore.
B, flacon laveur.
C, flacons à trois tubulures renfermant de l'eau distillée et dans lesquels doit se dissoudre le gaz chlore.
D, éprouvette renfermant une solution alcaline destinée à absorber les dernières portions du gaz.

On peut encore préparer le chlore en traitant dans le même

appareil un mélange de 1 partie de bioxyde de manganèse et de 4 parties de sel marin, le tout bien pulvérisé, par 2 parties d'acide sulfurique ordinaire étendu de son poids d'eau. Voici la réaction mise sous forme d'équation.

$$MnO^2 + NaCl + 2\,SO^3, HO = MnO, SO^3 + NaO, SO^3 + 2\,HO + Cl.$$

La dissolution de chlore doit être conservée dans l'obscurité, car ce corps décompose l'eau avec une très-grande facilité sous l'influence d'une vive lumière, en donnant naissance alors à de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique.

Les propriétés du chlore le font employer dans l'industrie pour le blanchiment des tissus végétaux. Lorsqu'en effet on fait réagir le chlore sur une substance organique colorée, il décompose l'eau que renferme le tissu, fixe l'hydrogène de celle-ci, tandis que l'oxygène mis en liberté va oxyder la matière colorante, et la changer en une matière incolore. C'est à cet usage que sont destinés les hypochlorites alcalins et le chlorure de chaux. On les emploie de même et par la même raison pour la destruction des miasmes. C'est à Berthollet qu'on doit l'application du chlore et des hypochlorites comme décolorants et désinfectants.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$Eq^t = 36{,}5$. Symb. $= HCl$.

En s'unissant avec l'hydrogène, le chlore donne naissance à un composé gazeux qui est l'acide chlorhydrique. C'est la dissolution aqueuse de ce gaz qu'on désigne dans le commerce sous le nom d'*acide muriatique*.

L'acide chlorhydrique gazeux est incolore; il possède une odeur vive et produit sur les organes du goût la sensation d'un corps très-acide. Sa densité est 1,245, et montre que ce gaz est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène sans condensation. Car,

$\frac{1}{2}$ densité d'hydrogène $= 0{,}0347$,
$\frac{1}{2}$ densité de gaz chlore $= 1{,}2107$.

Le total 1,2454 égale la densité du gaz acide chlorhydrique. L'expérience directe le prouve. Si dans un flacon on met un volume de chlore et un égal volume d'hydrogène, et si on abandonne le mélange à la lumière diffuse, il se forme bientôt un

volume d'acide chlorhydrique égal au volume total des deux gaz.

On peut obtenir l'acide anhydre sous la forme liquide. Il faut, pour cela, soumettre le gaz acide chlorhydrique à un froid assez intense et à une forte pression. Il se présente alors sous la forme d'un liquide incolore, d'un pouvoir de réfraction égal à celui de l'acide carbonique liquide, et possédant des propriétés acides excessivement énergiques.

L'eau dissout 600 fois son volume de gaz acide chlorhydrique. La dissolution répand à l'air d'épaisses fumées quand elle est concentrée. Son pouvoir de réfraction varie suivant sa densité.

L'eau saturée d'acide chlorhydrique à 0° a une densité de 1,2109; on peut la représenter alors par le symbole $HCl + 6HO$.

L'acide chlorhydrique dissout presque tous les oxydes, attaque les métaux qui décomposent l'eau au rouge, tels que le zinc, le fer, l'étain, etc.; et forme alors des chlorures, tandis que l'hydrogène est mis en liberté.

C'est ainsi que, pour le zinc, on a l'équation :

$$Zn + HCl = ZnCl + H.$$

Dans l'acte de la dissolution des oxydes par l'acide chlorhydrique, il se forme de l'eau et un chlorure correspondant à l'oxyde employé. Si l'on traite ainsi un bioxyde qui n'ait pas son correspondant parmi les chlorures, il se forme un protochlorure, tandis qu'il se dégage du chlore. C'est sur cette réaction, que nous avons indiquée déjà, qu'est fondée la préparation de ce métalloïde.

2 parties d'acide azotique ajoutées à 3 parties d'acide chlorhydrique forment un mélange connu sous le nom d'*eau régale*, et que l'on emploie pour la dissolution des métaux précieux, l'or, le platine, etc., inattaquables par chacun de ces acides employé isolément. L'eau régale agit en présentant au métal à dissoudre du chlore à l'état naissant. En effet :

$$AzO^5, HO + HCl = 2\,HO + AzO^4 + Cl.$$

La préparation de l'acide chlorhydrique gazeux se fait de la manière suivante :

Du sel marin (chlorure de sodium) fondu ou compacte est mis dans un petit ballon, auquel s'adapte par un bouchon un tube à recueillir les gaz. On verse de l'acide sulfurique sur le sel, et quand des vapeurs épaisses apparaissent à l'extrémité du tube, on recueille le gaz dans une cloche placée sur le mercure, lequel

n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique dans ces conditions. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$NaCl + SO^3, HO = NaO, SO^3 + HCl.$$

Pour préparer l'acide chlorhydrique en dissolution on opère ainsi :

Le sel marin fondu est placé dans un ballon, et recouvert d'une petite quantité d'acide chlorhydrique du commerce, dont le but est de dissoudre le sulfate de soude à mesure qu'il se forme. On fait arriver sur le sel une quantité déterminée d'acide sulfurique, qui met en liberté l'acide chlorhydrique; le gaz traverse une série de flacons de Woolf où se trouve de l'eau qui le dissout. Ainsi obtenu, le produit n'est pas pur. On l'obtient dépourvu de matières étrangères par le procédé suivant, d'une très-grande simplicité :

On prend une cornue de verre munie d'une tubulure et adaptée à un appareil de Woolf composé de quatre flacons, dont le premier ne sert qu'à laver le gaz. Par la tubulure, on fait arriver un petit filet d'acide sulfurique concentré. Il s'empare de l'eau qui tient l'acide chlorhydrique en dissolution, et le fait passer à l'état gazeux ; celui-ci traverse alors la série des flacons constituant l'appareil de Woolf, et se dissout dans l'eau qu'ils contiennent.

La solution d'acide chlorhydrique pur est parfaitement incolore, tandis que celle du commerce est toujours colorée en jaune par la présence d'une petite quantité de fer.

On emploie l'acide chlorhydrique pour enlever aux os la partie minérale, afin de préparer ainsi la gélatine, pour le ramollissement de l'ivoire, pour la préparation des eaux gazeuses. Il sert principalement à la fabrication du chlore et des chlorures décolorants.

ACIDE PERCHLORIQUE.

$Eq^t = 91,5$. Symb. $= ClO^7$.

Pour préparer cet acide on prend du perchlorate de potasse en dissolution concentrée; on traite cette solution par l'acide hydrofluosilicique, qui précipite la potasse à l'état d'hydrofluosilicate, sel insoluble dans l'eau. On ajoute au liquide filtré de l'eau de baryte, qui précipite l'excès d'acide hydrofluosilicique. La liqueur filtrée contient alors du perchlorate de baryte pur. On la concentre, on y ajoute ensuite de l'acide sulfurique goutte à goutte jusqu'à saturation complète de la baryte. On filtre, puis la solution d'acide perchlorique est évaporée à une douce chaleur. Enfin, on la distille. Le liquide qui passe à 140° est de l'acide perchlorique

pur. Il est incolore, inodore. A l'état liquide, il est hydraté; mais à l'état anhydre, il est solide et fusible à 48°.

L'acide perchlorique a pour caractère distinctif de former avec la potasse un sel insoluble qui se présente en grains cristallins.

ACIDE CHLORIQUE.

Eq' = 75,5. Symb. = ClO^5.

C'est un liquide jaune, incristallisable, se décomposant à 40° environ, possédant des propriétés oxydantes très-énergiques. Il détruit les matières organiques plus rapidement que le chlore. On le prépare comme l'acide perchlorique, en soumettant du chlorate de potasse aux traitements cités plus haut. Seulement, la solution d'acide chlorique doit être concentrée d'abord à une très-douce chaleur, et en dernier lieu dans le vide, à cause de sa facile décomposition.

ACIDE HYPOCHLORIQUE ET ACIDE CHLOREUX.

Eq' = 67,5 Symb. = ClO^4. Eq' = 59,5 Symb. = ClO^3.

La préparation de ces deux corps est très-dangereuse, à cause de la facilité avec laquelle ils se décomposent. Nous dirons seulement que l'acide chloreux est gazeux, et que l'acide hypochlorique constitue un liquide rouge orangé qui entre en vapeurs à 20° au-dessous de 0°.

ACIDE HYPOCHLOREUX.

Eq' = 43,5. Symb. = ClO.

C'est un liquide jaune orangé, bouillant vers 21°, et qui, porté subitement à une température plus élevée, se décompose avec explosion. A l'état gazeux, l'acide hypochloreux est incolore et possède une odeur très-vive, analogue à celle du chlore. Il est soluble dans l'eau, qui en absorbe environ 100 fois son volume. Il se combine avec les bases, et forme des composés salins, dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est égal à 1, et qui sont peu stables, car l'acide carbonique peut déplacer l'acide hypochloreux. Cet acide possède un pouvoir décolorant éminemment prononcé.

On le prépare en faisant passer du chlore sec sur du bioxyde de mercure placé dans un tube refroidi par de la glace; le gaz qui se dégage est reçu dans un tube placé dans un mélange réfrigérant, et passe ainsi à l'état liquide.

On peut aussi l'obtenir en dissolution, en traitant par le gaz acide carbonique une solution d'hypochlorite de chaux.

BROME.

Eq^t = 80. Symb. = Br.

Ce corps se rencontre en petite quantité à l'état de brômure d'argent au Mexique et au Chili; mais la source la plus abondante est l'eau de la mer, où il se trouve à l'état de brômures de potassium, de sodium ou de magnésium. Il entre d'ailleurs en petite quantité dans la composition de certaines eaux minérales.

Le brôme est liquide à la température ordinaire; à —20°, il cristallise. Il est d'une couleur rouge extrêmement foncée, transparent et très-mobile. Il ne conduit pas l'électricité. Sa densité est 2,966. Il bout à 47°, et donne des vapeurs rouges intenses. Le litre de vapeur de brôme pèse 7 grammes. Il possède une odeur très-forte et très-désagréable. Sa saveur est nauséabonde et astringente. Il corrode vivement les matières organiques, et, par conséquent, exerce une action des plus marquées sur la peau.

Le brôme est soluble en petite quantité dans l'eau; en s'unissant à l'oxygène, il forme des acides analogues à quelques-uns de ceux que produit le chlore. Il s'unit avec l'hydrogène et donne de l'acide brômhydrique.

La préparation du brôme est assez simple. L'eau qui renferme des brômures est évaporée jusqu'à cristallisation des autres sels moins solubles qu'elle contient. Les eaux-mères séparées des cristaux sont traitées par un courant de chlore qui, agissant sur les brômures, forme des chlorures et met le brôme en liberté. On s'arrête quand la liqueur a atteint le maximum de coloration causée par la mise en liberté du brôme. On dissout le brôme dans l'éther, et la solution éthérée donne par la distillation du brôme pur. [V. *Cendres de varechs (traitement des)*.]

Le brôme se prépare encore en traitant les brômures extraits de ces eaux-mères par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, d'après l'équation

$$BrK + MnO^2 + 2SO^3HO = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Br.$$

Le brôme est employé en médecine contre diverses affections. on l'a proposé comme caustique; il sert en photographie pour la préparation des plaques, etc.

ACIDE BROMHYDRIQUE.

Eq' = 81. Symb. = HBr.

L'acide brômhydrique est beaucoup moins stable que l'acide chlorhydrique. C'est un gaz incolore, très-fumant, très-acide. Sa densité = 2,71. Il se liquéfie à une basse température. Il est soluble dans l'eau et forme alors une dissolution incolore, qui, lorsqu'elle est à son maximum de concentration, a une densité = 1,29, fume à l'air, et bout au-dessus de 100°. Mélangé avec l'acide nitrique, il peut, comme l'acide chlorhydrique, dissoudre les métaux solubles seulement dans l'eau régale.

Sa préparation est assez dangereuse.

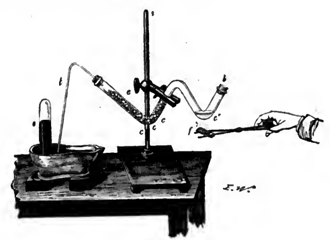


Fig. 10.—Appareil pour la préparation de l'acide brômhydrique.

c, courbure renfermant un mélange de fragments de phosphore et de verre mouillés.
c', courbure où se trouve le brôme.
t, tube abducteur du gaz acide brômhydrique.
o, éprouvette placée sur le mercure.
f, charbon allumé pour échauffer et distiller doucement le brôme.

Dans un tube à trois courbures on place des fragments de phosphore séparés par de petits morceaux de verre, le tout humecté d'eau, et l'on fait arriver de la vapeur de brôme sur le mélange. Il se forme alors du brômure de phosphore qui, au contact de l'eau, se décompose en donnant naissance à de l'acide phosphorique et à de l'acide brômhydrique. On peut représenter cette réaction par deux équations très-simples :

$$\text{Ph} + 5\,\text{Br} = \text{Ph Br}^5,$$
$$\text{Ph Br}^5 + 5\,\text{HO} = \text{PhO}^5 + 5\,\text{HBr}.$$

L'acide brômhydrique se produit encore lorsqu'on fait réagir du brômure de phosphore sur une très-petite quantité d'eau.

ACIDE BROMIQUE.

Eq^{t}=120. Symb.= BrO^5.

L'acide brômique est le seul composé bien connu que le brôme forme avec l'oxygène.

Il est liquide. La chaleur le décompose en brôme et en oxygène; l'acide sulfurique, l'alcool, l'éther et beaucoup d'autres substances le détruisent; c'est, en un mot, un composé très-instable.

L'acide brômique se prépare au moyen du brômate de baryte qu'on décompose par l'acide sulfurique.

IODE.

Eq^{t} = 126,9. Symb. = I.

On trouve au Mexique des iodures naturels de mercure et d'argent; mais la véritable source de ce métalloïde réside dans les varechs dont sont remplis les lacs d'eau salée qui bordent certaines de nos côtes.

L'iode est solide à la température ordinaire. Il cristallise dans le système prismatique. Sa densité = 4,948. Légèrement chauffé, il se volatilise et donne des vapeurs d'un violet magnifique et d'une densité très-considérable; un litre de vapeur d'iode pèse 11gr,34. Il fond à 107° et bout à 175° environ. Son odeur est analogue à celle du brôme ou du chlore; sa saveur est caustique. Il est très-peu soluble dans l'eau, et agit comme un poison violent sur l'économie animale.

Il se combine avec l'hydrogène en produisant un acide énergique. Il s'unit à l'oxygène, et forme plusieurs acides peu connus.

L'iode s'extrait des varechs de la manière suivante : on calcine ces plantes, on lessive leurs cendres, et on évapore les eaux de lessivage jusqu'à cristallisation de la plus grande partie de leurs sels. Les eaux-mères surnageant les cristaux sont traitées comme si on en voulait retirer du brôme, c'est-à-dire par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. On obtient l'iode par la distillation. Pour l'avoir parfaitement pur, on lui fait subir une seconde sublimation. [V. *Cendres de varechs (traitement des).*]

L'iode est employé en médecine; on s'en sert en photographie. Quelques-uns de ses composés (tels que l'iodure de mer-

cure) ont un emploi dans les arts qui utilisent leurs belles couleurs.

ACIDE IODHYDRIQUE.

Eq'=127,9. Symb.=HI.

L'acide iodhydrique est gazeux, incolore, fumant à l'air et très-acide. Il n'est pas combustible et n'est pas non plus comburant. Sa densité = 4,4024.

Le gaz acide iodhydrique peut être liquéfié par un froid de 51° au-dessous de 0°, et ce liquide, par l'évaporation, donne de l'acide iodhydrique solide.

Ce gaz est soluble dans l'eau, qui l'absorbe rapidement et en très-grande quantité. La solution est incolore; sa densité = 1,7 quand elle est concentrée; elle répand alors à l'air d'abondantes fumées, et bout à 125°. Exposée à l'air, elle s'altère peu à peu et se colore en brun rouge par l'iode qui, mis en liberté, reste dissous dans l'acide non décomposé.

On le prépare par voie indirecte, comme l'acide brômhydrique, en faisant agir de l'iode sur du phosphore humide; on l'obtient beaucoup plus facilement en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore.

On ne peut le recueillir sur le mercure, car ce métal le décompose; mais on profite de sa grande densité pour le recevoir, comme le chlore, dans des flacons parfaitement secs.

ACIDE PERIODIQUE.

Eq'=182,9. Symb.=IO^7.

L'acide periodique est solide et cristallise sous forme de prismes rhomboïdaux incolores. Il fond à 130°, et se décompose, à une température plus élevée, en acide iodique et en oxygène. Il se dissout facilement dans l'eau et même est déliquescent.

On le prépare en dissolvant un équivalent d'iodate de soude dans l'eau chaude, traitant la dissolution par 3 équivalents de soude caustique, et faisant passer ensuite du chlore dans la liqueur. Il se dépose bientôt une poudre blanche d'hyperiodate de soude, qu'on lave, qu'on dissout dans l'acide nitrique exempt de vapeurs nitreuses, et qu'on traite par le nitrate de plomb. Il se précipite ainsi de l'hyperiodate de plomb. On décompose celui-ci par l'acide sulfurique, qui forme du sulfate de plomb et met l'a-

cide périodique en liberté; on évapore la solution, qui laisse déposer des cristaux de ce composé.

ACIDE IODIQUE.

Eq' = 166,9. Symb. = IO^5.

L'acide iodique est solide, cristallisable, très-soluble dans l'eau et même déliquescent. A une température élevée, il fond et se décompose ensuite en iode et en oxygène.

On prépare facilement l'acide iodique en attaquant l'iode par l'acide azotique le plus concentré possible, dont on chasse par l'ébullition tout l'acide nitreux au fur et à mesure qu'il se forme. La matière blanche qui se produit alors est dissoute dans l'eau; cette solution évaporée fournit des cristaux d'acide iodique.

FLUOR.

Eq' = 18,8. Symb. = Fl.

Le fluor, à l'état de combinaison, est assez abondant dans la nature. Il entre dans la composition de certains minéraux, tels que le spath-fluor (fluorure de calcium) et la cryolithe (fluorure d'aluminium).

Ce métalloïde n'a pu jusqu'ici être isolé; ce résultat tient sans doute à ce que, grâce à l'énergie de son affinité pour tous les corps simples, il tend constamment à s'unir avec eux; toutefois on ne connaît pas de combinaison du fluor avec l'oxygène.

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

Eq' = 19,9. Symb. = HFl.

L'acide fluorhydrique hydraté est un liquide transparent et incolore, d'une densité = 1,0609, et incapable de se solidifier à 20° au-dessous de 0°. Suivant Berzélius, il bout à 15° environ, et répand à l'air d'abondantes fumées. Il agit, à l'état de vapeurs, avec une grande énergie sur les organes de la respiration. Une goutte d'une dissolution concentrée versée sur la peau cause des douleurs insupportables.

Cet hydrate, distillé sur l'acide phosphorique anhydre, donne un corps gazeux qui est l'acide fluorhydrique anhydre, fort peu connu jusqu'ici.

L'acide fluorhydrique en dissolution concentrée a pour densité 1,250. C'est un liquide transparent, incolore, qui répand à l'air d'abondantes fumées et bout à 30° environ.

C'est du fluorure de calcium qu'on retire l'acide fluorhydrique, en traitant ce minéral par l'acide sulfurique concentré. L'acide fluorhydrique attaquant les vases en verre, on est obligé de le préparer dans un appareil de plomb ou de platine destiné seulement à cet usage. La figure ci-dessous indique la disposition de la cornue et du récipient tels qu'on les emploie presque toujours.

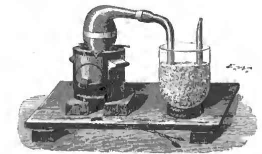


Fig. 11.—Appareil pour la préparation de l'acide fluorhydrique.

Cet acide est employé dans la gravure sur verre, à cause de la propriété qu'il possède de corroder cette substance.

CYANOGÈNE.

(MÉTALLOÏDE COMPOSÉ.)

Eq^t = 26. Symb. = Cy.

L'analogie des composés du cyanogène avec ceux du chlore, du brôme, de l'iode et du fluor, conduit à considérer ce corps, quoique composé, comme un radical dont l'étude peut suivre celle des quatre métalloïdes que nous venons de citer.

C'est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante, liquéfiable à une basse température, sous une faible pression. Il n'est pas comburant, mais il est combustible, et brûle avec une belle flamme pourpre en produisant de l'azote et de l'acide carbonique. Sa densité = 1,862.

Il est représenté par la formule C^2Az, mais on le désigne abréviativement par le symbole Cy. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; aussi doit-on toujours le recueillir sur le mercure.

On le prépare très-facilement en décomposant par la chaleur le cyanure de mercure, qui se dédouble en mercure et en cyanogène :

$$HgCy = Hg + Cy.$$

Le cyanogène n'a donné jusqu'ici naissance qu'à un seul corps oxygéné, l'acide cyanique (C^4AzO). Il donne, avec les autres métalloïdes, des composés instables, mais le plus intéressant de tous est celui qu'il fournit avec l'hydrogène.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

Eq' = 27. Symb. = HCy.

Le cyanogène, en s'unissant à l'hydrogène, donne naissance à l'acide cyanhydrique, appelé vulgairement *acide prussique* (parce qu'il entre dans la composition du bleu de Prusse), dont les propriétés vénéneuses sont d'une extrême énergie et se retrouvent dans tous les cyanures.

Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore très-volatil, dont l'odeur rappelle celle des amandes amères. Il bout à 26° et se solidifie à 15° au-dessous de 0°. Son poids spécifique est 0,697, celui de sa vapeur est 0,947. — Mis en contact avec les oxydes métalliques, il forme de l'eau et des cyanures, c'est-à-dire qu'il agit absolument comme agiraient les acides chlorhydrique, brômhydrique, etc. L'acide cyanhydrique est très-instable. Il se décompose facilement, et l'on peut à peine le conserver, même dans des tubes scellés à la lampe d'émailleur.

Pour obtenir l'acide cyanhydrique pur, on fait arriver sur du cyanure de mercure un courant de gaz acide sulfhydrique sec. Les produits passent dans un tube refroidi par un mélange réfrigérant de neige et de sel marin. L'acide cyanhydrique va se condenser dans ce tube, et l'acide sulfhydrique en excès se dégage.

On obtient encore l'acide cyanhydrique en traitant le bleu de Prusse par de l'acide sulfurique et en chauffant légèrement le mélange.

SOUFRE.

Eq' = 16. Symb. = S.

Le soufre est connu de toute antiquité.

Il se trouve dans la nature, à l'état natif, aux environs des volcans, soit éteints, soit en activité. On le rencontre très-souvent uni à des métaux et formant ainsi des sulfures, tels que les pyrites, la blende, la galène, etc., etc. Le soufre natif cristallise en octaèdres droits à base rhombe dérivant du système prismatique rectangulaire droit. Leur densité = 2,0454. Ils sont d'une belle couleur jaune, bien connue du reste.

Le soufre est cassant et peut facilement être pulvérisé. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Un bâton de

soufre s'électrise par le frottement, et répand en même temps une odeur désagréable.

Quand on prend un bâton de soufre dans la main, il fait entendre un petit craquement, et finit par se briser. Ce phénomène est dû à une inégale dilatation de la masse.

Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout très-bien dans certaines huiles volatiles et dans le sulfure de carbone. Si l'on évapore ces liquides, le soufre se dépose sous la forme de cristaux identiques à ceux du soufre natif. Il peut cristalliser aussi par voie de fusion; mais alors ses cristaux ont la forme de prismes obliques à base rhombe. Le soufre est donc dimorphe. Soumis à l'action de la chaleur, le soufre donne lieu à d'intéressants phénomènes. A 110° il fond et forme une masse liquide jaune qui va s'épaississant et brunissant jusqu'à 200° environ; si à ce moment on la projette par filets minces dans l'eau froide, elle devient molle, élastique, et prend alors le nom de *soufre mou* (cet état n'est qu'éphémère, et le soufre mou repasse au bout de quelque temps à l'état normal). A partir de 200° la masse perd sa viscosité, redevient fluide, et enfin distille à 420°. Sa vapeur, si on la refroidit brusquement, se condense sous une forme pulvérulente et constitue alors la *fleur de soufre*.

La vapeur du soufre est jaune orangé. Elle a pour densité 6,654 à 500° et 2,228 à 1000°.

Le soufre s'unit à l'oxygène, et forme sept composés acides dont quatre constituent une série que l'on nomme *série thionique*. En voici la liste :

Acide hyposulfureux..................................	$= S^2O^2$
Acide hyposulfurique trisulfuré (pentathionique)......	$= S^5O^5$
Acide hyposulfurique bisulfuré (tétrathionique)	$= S^4O^5$
Acide hyposulfurique monosulfuré (trithionique)......	$= S^3O^5$
Acide sulfureux......................................	$= S\ O^2$
Acide hyposulfurique (dithionique)....................	$= S^2O^5$
Acide sulfurique......................................	$= S\ O^3$

A l'exception des acides sulfureux et sulfurique qui sont d'une très-grande importance, les autres sont peu connus. Ils sont tous instables, et on ne peut se les procurer qu'en dissolution. Ils ne sont point connus à l'état isolé et concentré.

Le soufre se combine avec tous les métaux, soit directement, comme avec le fer, le cuivre, etc.; soit indirectement, comme avec l'or.

Il forme des composés définis avec les métalloïdes.

La consommation du soufre, en France seulement, s'élève

à 55 millions de kilogrammes par an, sans compter celui que l'industrie emploie directement à l'état de pyrites. Le soufre entre dans la composition de la poudre de guerre.

Il a reçu un emploi important dans le traitement de la maladie de la vigne. La plus grande partie de ce corps est employée à la fabrication de l'acide sulfurique dont l'industrie sait tirer un si grand parti. L'acide sulfureux est employé dans le blanchiment des tissus animaux, soie, etc., que le chlore attaquerait. On se sert des hyposulfites dans la photographie. On utilise les polysulfures alcalins pour la préparation des bains artificiels de Baréges, enfin le sulfure de carbone est employé dans les fabriques de caoutchouc, comme dissolvant de cette substance. (V. Soufre, *au Dictionnaire.*)

ACIDE SULFHYDRIQUE.
(HYDROGÈNE SULFURÉ.)
Eq^t=17. Symb.= HS.

Ce corps se rencontre assez fréquemment dans la nature et surtout aux environs des volcans. Il prend naissance toutes les fois qu'une matière sulfurée d'origine animale entre en fermentation putride.

L'hydrogène sulfuré affecte, dans les conditions ordinaires, la forme gazeuse; mais on peut le liquéfier sous la seule influence d'une pression de 16 atmosphères. On peut aussi l'obtenir à l'état solide sous une pression plus grande jointe à un abaissement de température. Il cristallise alors sous la forme de prismes blancs et transparents.

L'acide sulfhydrique liquide est incolore, transparent et plus mobile encore que l'éther. Sa densité est égale à 0,9. Son pouvoir de réfraction est plus grand que celui de l'eau. Il peut dissoudre le soufre, et le laisse cristalliser par l'évaporation.

L'acide sulfhydrique gazeux est incolore et possède une odeur caractéristique, celle des œufs en putréfaction; cette odeur se reconnaît aussi dans l'acide liquéfié, et dans sa dissolution. La densité du gaz = 1,1912.

Il est soluble dans l'eau, celle-ci en dissout trois fois son volume environ. Il brûle avec une flamme bleue et en donnant naissance à de l'acide sulfureux et à un dépôt de soufre. C'est un corps fort peu acide, ne faisant passer la teinture de tournesol qu'au rouge vineux.

Ce gaz a une influence active sur l'économie animale. Non-seulement il est irrespirable, mais de plus il est vénéneux.

L'hydrogène sulfuré est décomposé par l'acide sulfureux en soufre et en eau. L'équation suivante rend compte du phénomène :

$$SO^2 + 2HS = 3S + 2HO.$$

Sous l'influence d'une température de 40 à 50° et au contact des tissus organiques, l'acide sulfhydrique se transforme en acide sulfurique. Ce fait curieux, démontré par M. Dumas, explique pourquoi le linge qui est employé dans les bains de Baréges s'use si promptement.

L'hydrogène sulfuré est détruit par le chlore, qui s'empare de l'hydrogène et met le soufre en liberté.

On prépare l'acide sulfhydrique gazeux en traitant un sulfure par un acide. Le procédé le plus simple consiste à traiter le sulfure d'antimoine naturel par l'acide chlorhydrique. Il se forme du chlorure d'antimoine et le gaz acide sulfhydrique se dégage. On doit élever légèrement la température. Le gaz ainsi obtenu est beaucoup plus pur que celui que l'on peut se procurer par le sulfure de fer. La réaction se représente de la manière suivante :

$$SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS.$$

Quand on veut avoir l'acide sulfhydrique gazeux, on emploie l'appareil suivant :

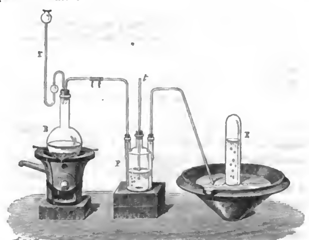


Fig. 12.—Appareil pour la préparation de l'acide sulfhydrique gazeux.

B, ballon renfermant le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique.
T, tube en S servant de tube de sûrete.
F, flacon laveur renfermant de l'eau.
t, tube de sûrete.
E, eprouvette sous laquelle se rend le gaz.

Quand on veut l'avoir en dissolution, on fait passer le gaz dans

une série de flacons formant un appareil de Woolf. On met dans les flacons de l'eau récemment bouillie, dépourvue par conséquent d'air, car l'eau aérée altère rapidement l'acide sulfhydrique en mettant en liberté le soufre qu'elle renferme.

L'acide sulfhydrique gazeux ou en dissolution est employé très-fréquemment dans les laboratoires. C'est presque son seul usage.

BISULFURE D'HYDROGÈNE.

Eq' = 33. Symb. = HS^2.

Le soufre forme avec l'hydrogène un composé analogue à l'eau oxygénée : c'est le bisulfure d'hydrogène.

ACIDE SULFURIQUE.

Eq' = 40. Symb. = SO^3.

L'acide sulfurique est le composé le plus oxygéné du soufre.

Tel qu'on l'emploie toujours, il est hydraté. Mais on peut l'obtenir facilement à l'état anhydre, soit en soumettant le bisulfate de soude ($NaO,2SO^3$) à une assez forte chaleur dans une cornue de porcelaine, soit en chauffant très-légèrement l'acide connu sous le nom d'*acide sulfurique de Nordhausen*. On peut aussi se procurer l'acide anhydre en distillant l'acide ordinaire très-concentré sur de l'acide phosphorique anhydre. Dans les trois cas, on recueille les vapeurs dans un récipient refroidi par un mélange réfrigérant.

L'acide sulfurique anhydre se présente sous forme d'aiguilles brillantes d'un aspect soyeux. Il répand à l'air d'épaisses fumées qui indiquent sa grande avidité pour l'eau. Une goutte d'eau jetée sur ce corps produit un bruissement pareil à celui qu'elle ferait en tombant sur du fer chauffé au rouge. Une plus grande quantité d'eau donnerait lieu à une explosion avec dégagement de lumière. La densité de l'acide sulfurique anhydre = 1,9546. Il entre en fusion à 20° et en ébullition à 52°. Ses vapeurs sont incolores. Abandonnées à l'air, les aiguilles d'acide anhydre fondent rapidement, en absorbant la vapeur d'eau de l'atmosphère et en se transformant en acide monohydraté (SO^3,HO).

On connaît encore dans le commerce une autre espèce d'acide sulfurique. C'est l'acide fumant, ou acide de Nordhausen, que l'on considère comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté. C'est un liquide brun, oléagineux, fumant à l'air. On l'obtient en distillant le sulfate de fer préalable-

ment grillé, et en recevant les vapeurs dans l'acide sulfurique ordinaire.

L'acide sulfurique forme avec l'eau plusieurs hydrates, dont le plus important est celui à un équivalent d'eau, SO^3,HO.

Cet acide préexiste en grandes quantités dans le sol, mais toujours combiné avec des bases et formant ainsi divers sels. Telles sont les matières connues sous les noms de *gypse* ou *plâtre*, de *spath pesant*, de *sels de Glauber*, de *Sedlitz*, etc.

On ne cherche pas cependant à retirer l'acide sulfurique des composés que nous venons de citer; on le fabrique de toutes pièces par l'oxydation du soufre. Voici les principes qui président à cette préparation. On brûle du soufre de façon à le transformer en acide sulfureux, que l'on oxyde par l'acide hypoazotique avec le concours de la vapeur d'eau.

$$SO^2 + AzO^4 = SO^3 + AzO^3.$$

L'acide azoteux, au contact d'un excès de vapeur d'eau, se dédouble en acide hypoazotique et en bioxyde d'azote.

$$2AzO^3 = AzO^4 + AzO^2.$$

Le bioxyde d'azote, en présence d'un excès d'air, se transforme à son tour en acide hypoazotique propre à réagir de nouveau sur l'acide sulfureux. On voit qu'avec une quantité limitée d'acide hypoazotique, on peut transformer en acide sulfurique une quantité indéfinie d'acide sulfureux. (V. ACIDE SULFURIQUE, *au Dictionnaire*.)

L'acide du commerce, quelle que soit la façon dont il a été obtenu est toujours impur. Pour le purifier, on le soumet à une distillation fractionnée, en plaçant la cornue qui le renferme sur



Fig. 13.— Appareil pour la distillation de l'acide sulfurique.

une grille de forme spéciale qui permet de chauffer latéralement la panse entière de la cornue; on évite de cette façon les soubre-

sauts dangereux qu'amène la grande densité de l'acide sulfurique. Dans cette distillation, on rejette les premières portions distillées, qui renferment les impuretés volatiles, et on abandonne dans la cornue un certain résidu d'acide sulfurique qui retient alors les impuretés fixes. Si l'acide renferme, comme cela arrive fréquemment, de l'acide nitreux AzO^3, on lui ajoute, avant de le distiller, un peu de sulfate d'ammoniaque qui le purifie d'après la réaction :

$$SO^3, AzH^3, HO + AzO^3 = SO^3, 4HO + Az.$$

L'acide sulfurique monohydraté pur marque 66° à l'aréomètre Baumé, ce qui correspond à une densité de 1,845. Il bout à 325°. Sa saveur est extrêmement acide. Il est incolore et inodore. Mis en contact avec les substances organiques, il les détruit rapidement, en s'emparant de leur eau et mettant leur carbone en liberté. Il est onctueux; c'est cette propriété qui lui avait fait donner par les anciens chimistes le nom d'*huile de vitriol*, qu'il conserve encore dans le commerce

Il existe un bihydrate d'acide sulfurique qu'on appelle quelquefois *acide sulfurique cristallisable*. Son symbole est $(SO^3, 2HO)$. Sa densité = 1,78. Il se solidifie à 9°, et forme alors des cristaux transparents, incolores, ayant la forme de prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces.

L'acide sulfurique peut se mêler à l'eau en toute proportion.

Les emplois de l'acide sulfurique sont extrêmement nombreux ; le plus important a pour but la fabrication de la soude.

ACIDE SULFUREUX.

Eq^t=32. Symb.=SO^2.

L'acide sulfureux est, après l'acide sulfurique, le composé oxygéné du soufre le plus intéressant.

On le rencontre peu à l'état naturel, et seulement sous forme de gaz dans les environs des volcans.

L'acide sulfureux est gazeux dans les conditions ordinaires; mais il se liquéfie facilement sous l'influence d'une température de 15° au-dessous de 0°, ou même à 10° sous une pression de 3 atmosphères. Si l'on soumet à une évaporation rapide cet acide sulfureux liquide, on peut le solidifier. Le froid qu'il produit ainsi en se vaporisant est assez intense pour congeler le mercure. L'acide sulfureux solide se liquéfie à — 79°. Liquide, il est incolore, transparent, très-mobile. Sa densité = 1,42. Il bout à — 10°5 et possède à un très-haut degré l'odeur caractéristique du gaz acide sulfureux.

L'acide sulfureux gazeux est incolore; il possède une odeur piquante qui provoque la toux et le larmoiement. Sa densité est 2,234. Un volume de ce gaz correspond à un volume d'oxygène et $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de soufre condensée en un volume.

L'acide sulfureux est irrespirable; il n'est ni comburant ni combustible. Il rougit la teinture de tournesol. Il décolore un grand nombre de substances organiques, et c'est à cette propriété qu'il doit d'être utilisé pour le blanchiment des matières animales attaquables par le chlore, comme, par exemple, la soie et la laine. Il est soluble dans l'eau, qui en absorbe environ 50 fois son volume. Il est indécomposable par la chaleur. Sa dissolution est attaquée par l'oxygène de l'air et transformée en acide sulfurique.

On obtient cet acide par la combustion du soufre dans l'air ou dans l'oxygène. Mais quand on veut le recueillir à l'état gazeux ou en préparer une dissolution, on le produit en vase clos, en faisant réagir du cuivre, du mercure ou du charbon sur l'acide sulfurique très-concentré. Pour le conserver à l'état gazeux, il faut le recueillir sous le mercure.

Pour obtenir une dissolution de ce gaz, on le fait passer dans une série de flacons de Woolf, où se trouve de l'eau distillée récemment bouillie (l'eau aérée oxyde l'acide sulfureux et produit de l'acide sulfurique qui rend la dissolution impure).

Ce corps à l'état de solution est employé en médecine pour combattre les affections de la peau. Il est utilisé dans l'industrie du blanchiment, ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut.

ACIDE HYPOSULFUREUX.

Éq^{t}=48. Symb.=S^2O^2.

A la suite des deux acides du soufre que nous venons d'étudier vient l'acide hyposulfureux. Ce corps n'a pas encore été obtenu à l'état isolé. Les sels qu'il forme avec les bases alcalines sont intéressants, l'hyposulfite de soude principalement, à cause de son emploi dans la photographie. On les obtient en faisant réagir à la température de l'ébullition du soufre en fleurs sur une solution d'un sulfite soluble.

CHLORURES DE SOUFRE.

Le soufre se combine avec le chlore et donne naissance à cinq composés, dont deux seulement ont pu être isolés.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE.

Éq' = 67,5. Symb. = S^2Cl.

C'est un liquide jaunâtre, fumant à l'air, possédant une odeur désagréable, d'une densité = 1,628. Il bout à 139°; la densité de sa vapeur = 4,668.

C'est un corps assez peu stable, que l'eau décompose peu à peu en acide chlorhydrique, en acide sulfureux et en soufre qui se dépose. Il est décomposé par les métaux et donne naissance à des chlorures et à des sulfures.

On le prépare en faisant passer un courant très-lent de chlore sur du soufre en fleurs, comme le montre l'appareil suivant :

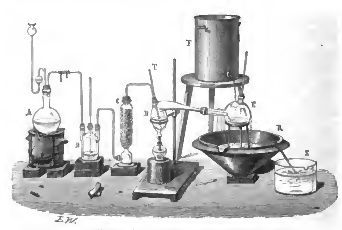


Fig. 14.—Appareil pour la préparation du protochlorure de soufre.

A, ballon d'où se dégage le chlore.
B, flacon laveur.
C, éprouvette remplie de chlore de calcium destiné à dessécher le gaz.
D, cornue renfermant du soufre chauffé à 135° environ.
T, thermomètre.
E, ballon dans lequel se condense le protochlorure de soufre.
F, R, S, appareil destiné à refroidir le ballon.

BICHLORURE DE SOUFRE.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du protochlorure de soufre, on obtient un liquide rouge foncé, qui est le bichlorure de soufre.

Il existe des brômures et des iodures de soufre correspondant aux chlorures; mais ils ont fort peu d'importance.

SÉLÉNIUM.

Eq'=39,6. Symb.=Se.

Ce métalloïde présente avec le soufre la plus grande analogie, aussi le rencontre-t-on souvent associé à ce dernier dans les sulfures métalliques, et principalement dans les pyrites.

C'est un corps noir, possédant une cassure brillante et conchoïde. Sa densité = 4,32. Il fond à 250°, entre en ébullition à 700°. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

TELLURE.

Eq' = 64,1. Symb. = Te.

Le tellure se trouve en petite quantité dans quelques minerais très-rares. Ce sont des tellurures d'or et de divers métaux généralement associés aux sulfures de plomb et de fer.

Le tellure a pour densité 6,26. Il fond au rouge et bout au rouge clair.

AZOTE.

Eq' = 14. Symb.= Az ou N.

L'azote est très-répandu dans la nature. Il entre pour les $\frac{4}{5}$ environ dans la constitution de l'atmosphère. Il est gazeux à toutes les températures; soumis à des froids considérables en même temps qu'à des pressions énergiques, il n'a pu, jusqu'ici, être liquéfié. Il est inodore et incolore. Il n'est ni comburant ni combustible. Il est neutre aux réactifs colorés, et n'a aucune action sur les matières colorantes. Son poids spécifique = 0,972. Un litre de ce gaz à 0° et à la pression normale pèse 1gr256.

L'azote n'a qu'une très-faible tendance à la combinaison. On peut mélanger de l'oxygène et de l'azote sans qu'aucun composé se forme. Mais si l'on excite leurs affinités réciproques par un courant électrique, il se forme bientôt des vapeurs rouges qui indiquent la combinaison des deux gaz. Toutefois des affinités nouvelles entre l'azote et certains métaux ou métalloïdes, par exemple le bore et le titane, viennent d'être signalées par M. Sainte-Claire Deville, et assignent à l'azote un rôle actif qu'on ignorait jusqu'ici.

Le symbole de l'azote se représente quelquefois par N, correspondant au nom nitrogène, qui rappelle le nitre ou salpêtre. Quand on le désigne par Az on l'appelle *azote*, nom qui rappelle qu'il est impropre à la vie.

Ce gaz s'unit à l'oxygène et forme cinq composés bien définis, dont deux affectent toujours, l'un l'état liquide, c'est l'acide azoteux (AzO^3), l'autre l'état solide, c'est l'acide azotique anhydre (AzO^5). Deux autres, le protoxyde d'azote (AzO) et l'acide hypoazotique (AzO^4), sont gazeux, mais peuvent être liquéfiés.

Il forme avec l'hydrogène un composé très-important, l'ammoniaque, dont nous renvoyons l'étude aux *Métaux alcalins*.

On peut se procurer l'azote par divers moyens. Si l'on fait brûler du phosphore dans un espace limité rempli d'air, l'oxygène est absorbé, il se forme de l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau et il reste de l'azote à peu près pur. — Le moyen le plus simple de le préparer consiste à faire passer de l'air préalablement privé d'acide carbonique et de vapeur d'eau sur du cuivre chauffé au rouge dans un tube de verre; le métal s'oxyde aux dépens de



Fig. 15.—Préparation de l'azote par le phosphore.

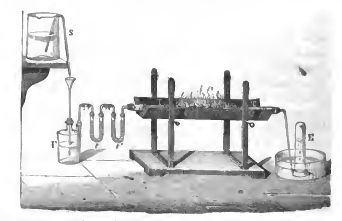


Fig. 16.—Appareil pour la préparation de l'azote par le cuivre métallique et l'air pur.

S, flacon contenant de l'eau et un siphon amorce.
F, flacon d'où l'air est chassé par l'arrivée de l'eau que débite le flacon S.
t, tube rempli de ponce imprégnée de potasse.
t', tube rempli de ponce imprégnée d'acide sulfurique.
T, tube en verre vert rempli de planures de cuivre.
E, éprouvette pour recueillir le gaz azote.

l'oxygène de l'air, et l'azote libre (et pur si le dégagement a eu lieu avec lenteur) est recueilli sous l'eau.

ACIDE AZOTIQUE.

Eq^{t}=54. Symb.=AzO^5.

L'acide azotique est le plus oxygéné des composés de l'azote. On le rencontre souvent dans la nature, mais toujours uni avec des bases, et formant des sels dont le plus commun est connu vulgairement sous le nom de *nitre* ou de *salpêtre*. Ce sel se forme sur les parois des murs humides, aussi le trouve-t-on dans les plâtras provenant des démolitions. On rencontre de très-grandes quantités de nitre dans certaines localités du Pérou, etc. (V. *Poudre*). L'azote de l'air se transforme en acide azotique sous l'influence des étincelles électriques; aussi trouve-t-on cet acide dans l'atmosphère après les orages. Il n'est donc pas étonnant de voir se former sans cesse des azotates partout où une base peut s'emparer de l'acide azotique contenu dans l'air.

L'acide azotique a été obtenu pour la première fois à l'état anhydre par M. Sainte-Claire Deville. Il se présente sous l'aspect de cristaux brillants, incolores, transparents, et dont la forme est celle d'un prisme à six faces dérivant du prisme droit à base rhombe. Ces cristaux fondent un peu au-dessous de 30° et entrent en ébullition à 45° environ. La tension de leur vapeur est très-considérable. C'est un corps très-instable, qu'il est presque impossible de conserver, même dans des tubes fermés à la lampe d'émailleur.

L'acide azotique hydraté, pur et à son maximum de concentration, est un liquide incolore, fumant à l'air et d'une odeur légère. Il se solidifie à 30° au-dessous de zéro et bout à 86°. Quelquefois l'acide est coloré en jaune par l'acide hypoazotique. Cette coloration se manifeste surtout dans l'acide azotique qui a été exposé aux rayons solaires. Il y a, en effet, sous cette influence, une décomposition partielle de l'acide azotique.

Cet hydrate a pour formule AzO^5, HO, et sa densité est égale à 1,52.

Il existe un second hydrate d'acide azotique qui a pour formule $AzO^5, HO + 3Aq$, et dont la densité = 1,43.

L'acide azotique possède une extrême acidité. Il transforme tous les métaux, à l'exception de l'or, du platine, du rhodium et de l'iridium, en leurs oxydes, presque toujours les plus oxygénés. Il agit avec énergie sur les matières d'origine organique. La soie et la plupart des tissus animaux sont colorés

en jaune par cet acide. Il se dédouble au rouge en bioxyde d'azote et en oxygène. Il est décomposé aussi par tous les métalloïdes, excepté le chlore et le brôme. En contact avec les hydracides, il met leurs radicaux en liberté ; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'eau régale, mélange formé de trois parties d'acide chlorhydrique et d'une partie d'acide azotique, et qui sert à dissoudre les métaux inattaquables par ces acides pris chacun séparément.

On prépare l'acide azotique ainsi qu'il suit :

Dans une cornue de verre munie d'un récipient aussi en verre, on place un mélange de 97 parties d'acide sulfurique concentré (66° à l'aréomètre) et de 100 parties de nitre. On chauffe légèrement la cornue. L'acide azotique distille et se rend dans le réci-

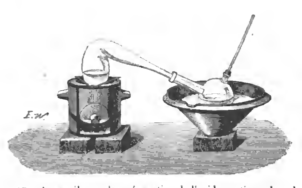


Fig. 17.—Appareil pour la préparation de l'acide azotique dans les laboratoires.

pient. On traite ensuite le liquide distillé par un peu de nitrate d'argent et de nitrate de baryte, qui précipitent, le premier, les chlorures, le second, les sulfates. On décante, et l'on redistille l'acide décanté sur $\frac{1}{100}$ de son poids de bichromate de potasse ou d'azotate d'urée.

L'acide azotique ainsi obtenu est à son plus grand état de pureté. Il n'est pas encore cependant à son maximum de concentration. Pour l'amener à cet état, on le distille avec son volume d'acide sulfurique pur, et on recueille seulement ce qui est condensé avant que le mélange atteigne la température de 90°. Les portions qui distillent entre 90° et 123° forment l'acide représenté par la formule $AzO^5,HO + 3Aq$.

La préparation de l'acide azotique peut être mise sous la forme d'une équation :

$$\underbrace{NaO, AzO^5}_{\text{Azotate de soude.}} + \underbrace{2(SO^3, HO)}_{\text{Acide sulfurique monohydrate.}} = \underbrace{NaO, HO, 2SO^3}_{\text{Bisulfate de soude.}} + \underbrace{AzO^5, HO}_{\text{Acide azotique.}}$$

L'acide nitrique a de nombreux emplois. Il sert à préparer les fulminates, la poudre-coton, l'acide sulfurique, l'eau régale; l'acide picrique, la murexide, produits précieux pour la teinture; il est utilisé pour le décapage des métaux, etc.

ACIDE HYPOAZOTIQUE.

$Eq^t = 46.$ Symb. $= AzO^4$.

Sous le nom d'*acide hypoazotique*, on a désigné et l'on désigne souvent encore un liquide orangé que l'on obtient en distillant de l'azotate anhydre de plomb, mais qui, jusqu'ici, n'a pu être combiné aux bases pour former des sels.

Il bout à 28° et cristallise à 13°. Sa densité $= 1,42$. Il répand d'abondantes vapeurs rutilantes. La densité de ces vapeurs $= 1,59$.

Au contact de l'eau, l'acide hypoazotique se dédouble en acide azotique et en acide azoteux, lequel se transforme à son tour en acide azotique et en bioxyde d'azote.

ACIDE AZOTEUX.

$Eq^t = 38.$ Symb. $= AzO^3$.

Ce corps est un véritable acide capable de former des sels bien caractérisés, mais que l'on n'a pu jusqu'ici isoler à l'état de pureté et que l'on ne connaît qu'à l'état de combinaison avec les bases ou avec l'acide sulfurique. A côté de ce corps, on doit mentionner un liquide très-volatil, bouillant à 0°, d'une couleur bleu indigo, et qui probablement est un acide intermédiaire de la formule Az^2O^7.

BIOXYDE D'AZOTE.

$Eq^t = 30.$ Symb. $= AzO^2$.

Le bioxyde d'azote se produit quand on attaque le cuivre par l'acide azotique. Il se forme aussi par l'action de cet acide sur d'autres métaux, tels que l'argent, le plomb, etc. Ce corps affecte toujours l'état gazeux et n'a pas encore pu être liquéfié. Il est irrespirable et n'est pas combustible. Il est soluble dans une solution de sulfate ferreux, et on utilise cette réaction pour constater sa présence dans un mélange gazeux. Lorsque le bioxyde d'azote est mis en contact avec l'oxygène, il devient rutilant et se transforme en acide hypoazotique (AzO^4).

On prépare le bioxyde d'azote en attaquant de la tournure de cuivre par l'acide azotique étendu de 3 à 4 fois son volume d'eau. On recueille le gaz sous l'eau, ou sous le mercure.

L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$3Cu + 4\,AzO^5 = 3(CuO, AzO^5) + AzO^2.$$

PROTOXYDE D'AZOTE.

$Eq^t = 22.$ $Symb. = AzO.$

Le protoxyde d'azote est un corps gazeux dans les conditions ordinaires, mais que l'on peut facilement liquéfier par la compression. On l'obtient en chauffant à une température peu élevée de l'azotate d'ammoniaque. Il y a décomposition du sel et formation d'eau et de protoxyde d'azote.

$$AzH^3, HO, AzO^5 = 2AzO + 4HO.$$

Le protoxyde d'azote possède des propriétés remarquables : il agit sur le système nerveux, et, comme le chloroforme provoque chez les personnes qui l'ont respiré une certaine ivresse ; c'est ce qui avait fait donner au protoxyde d'azote le nom de *gaz hilariant*. Ce gaz n'est pas combustible, il active la combustion à peu près comme l'oxygène. On le distingue de ce dernier en ce qu'il ne donne pas de vapeurs rutilantes avec le bioxyde d'azote. Sa densité = 1,524. Il est neutre aux réactifs colorés.

AIR.

L'air était regardé par les anciens comme l'un des éléments de la nature. Vers la moitié du XVIIe siècle, on soupçonna qu'il était un corps composé ; mais la gloire d'en avoir déterminé la véritable nature était réservée à Lavoisier. En 1788, cet illustre chimiste prouva, par une expérience très-simple, que l'air est formé d'azote et d'oxygène ; cependant sa composition exacte ne fut parfaitement établie que dans les premières années de notre siècle, par les travaux de Berthollet, de Gay-Lussac, de MM. Dumas et Boussingault, etc.

L'air forme autour de la terre une enveloppe d'une hauteur d'environ 80 kilomètres. Ce nombre a été établi d'après le poids de l'atmosphère donné par le baromètre, le décroissement de sa densité et les observations des phénomènes crépusculaires. La pression de l'atmosphère est égale au poids d'une colonne de mercure d'une hauteur de 76 centimètres, lorsque l'on opère à 0° et sur la surface des mers. Par conséquent, la pression de l'atmosphère est égale à $1^k,033^{gr}$ par centimètre carré.

Un litre d'air à 0° et sous la pression normale pèse 1gr,2995. Il est inodore et insipide.

L'air est un mélange de plusieurs gaz, mais deux seulement en sont les véritables éléments. Il renferme, en effet, près de 23,1 pour 100 d'oxygène et près de 76,9 pour 100 d'azote. On y trouve, mais en quantités très-variables et toujours très-minimes, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. On y rencontre aussi du carbonate d'ammoniaque, ainsi que l'ont démontré Grœgori et, plus tard, Frésénius; mais les quantités trouvées n'arrivent pas à un millionième du poids de l'air employé.

On détermine la quantité de cette ammoniaque en faisant passer un volume connu d'air dans une solution de bichlorure de platine. La quantité de précipité ainsi obtenue donne, par un calcul très-simple, la proportion d'ammoniaque.

L'acide carbonique se trouve dans l'air en quantité très-faible : environ $\frac{1}{10000}$. On le dose en faisant passer un certain volume d'air bien déterminé dans une solution d'eau de chaux. La quantité de carbonate de chaux formée donne la quantité correspondante d'acide carbonique.

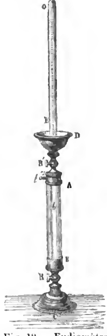


Fig. 18. — Eudiomètre de Volta.

On détermine quantitativement la composition de l'air par rapport à l'oxygène et à l'azote de plusieurs manières. La première méthode repose sur la combinaison de l'oxygène renfermé dans un volume d'air déterminé avec un volume également déterminé d'hydrogène; elle s'opère dans un instrument appelé eudiomètre.

AB est un cylindre en cristal très-épais adapté à ses deux extrémités dans une monture en laiton. R et R' sont deux robinets qui interceptent, quand on le veut, toute communication avec la cuve à eau sur laquelle est placé l'instrument et avec le tube gradué EO. *t* est une tige métallique isolée qui sert à conduire l'étincelle électrique d'une bouteille de Leyde ou d'un électrophore dans le mélange gazeux placé dans l'eudiomètre. L'étincelle passe dans la monture D et s'écoule par la tringle de

communication *b* dans la cuve. EO est un tube gradué que l'on peut visser sur l'eudiomètre. C est un pied formant entonnoir qui permet d'introduire facilement les gaz dans l'appareil. Voici comment on opère :

On remplit tout l'eudiomètre d'eau ; on remplit aussi d'eau le tube gradué, et on l'adapte à l'instrument. On ferme le robinet R′, on ouvre le robinet R. On introduit dans l'eudiomètre un volume déterminé d'air, puis un même volume d'hydrogène pur. On ferme le robinet R. On fait passer l'étincelle. On ouvre le robinet R′, et l'on mesure dans EO le volume de gaz restant. Le tiers du volume disparu donne exactement la quantité d'oxygène.

Une deuxième méthode est basée sur la combustion du phosphore, mais l'analyse est beaucoup plus longue. On introduit un bâton de cette substance dans une cloche graduée contenant un volume connu d'air. Au bout de vingt-quatre heures, on mesure ce qui reste de gaz ; la différence exprime la quantité d'oxygène contenu dans l'air analysé, et absorbé par le phosphore. On peut opérer de même à chaud.



Fig. 19. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

L'acide gallique peut être employé également pour l'analyse de l'air, car, mélangé avec un excès de potasse, il en absorbe complètement l'oxygène.

On dose la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air en faisant passer un volume déterminé de ce gaz dans un tube plein de chlorure de calcium préalablement pesé. Après l'opération, on le pèse de nouveau. La différence entre les deux pesées donne la quantité de vapeur d'eau contenue dans le volume d'air employé.

PHOSPHORE.

Eq^{t} = 31. Symb. = Ph.

Le phosphore ne se rencontre dans la nature qu'à l'état de combinaison avec l'oxygène. Il se trouve presque constamment à l'état d'acide phosphorique, qui, combiné à des oxydes métalliques, constitue à peu près la totalité des composés qui renferment ce métalloïde. On rencontre quelquefois des phosphures, mais ils sont fort rares.

Le phosphore est incolore, transparent quand il est pur et récemment préparé. Par l'action de la lumière, il devient à peu près opaque. On le désigne alors sous le nom de *phosphore blanc*.

Sous cet état il reste néanmoins identique au phosphore transparent dont il constitue seulement une modification moléculaire. Il cristallise en octaèdres réguliers ou en dodécaèdres rhomboïdaux. Son poids spécifique est égal à 2,089. Récemment préparé, il est mou et peut facilement se ployer ; mais quand on l'a conservé quelque temps sous l'eau, il devient cassant. La présence de quelques impuretés produit le même effet que le temps. Le phosphore fond à 46°25, et bout à 250°. Ses vapeurs sont incolores et ont pour densité 4,326.

Le phosphore prend feu dans l'air à la température de 60°. Aussi doit-on le manier sous l'eau ou ne le tenir que quelques instants hors de ce liquide; sans cette précaution, il pourrait en s'enflammant produire des brûlures que rendrait très-dangereuses l'acide phosphorique formé par sa combustion.

Le phosphore est insipide et possède une légère odeur alliacée. Il est lumineux dans l'obscurité; c'est à cette propriété que ce métalloïde doit son nom. Il n'est pas conducteur de l'électricité. C'est un poison extrêmement violent, même pris à très-petites doses.

Ce corps est soluble dans plusieurs dissolvants, et notamment dans le sulfure de carbone. La solution, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer de beaux cristaux rhomboïdaux.

Quand le phosphore est soumis, à l'abri de l'air, pendant un certain temps à une chaleur de 240 ou 250°, ses propriétés se modifient complétement. Il devient d'un beau rouge cramoisi, et dès lors il est insoluble dans le sulfure de carbone et peut être facilement séparé du phosphore ordinaire par ce dissolvant.

Le phosphore rouge est amorphe. Quand on le soumet à l'action de la chaleur au sein d'un liquide, il acquiert une teinte violette. Sa densité = 1,96. Il est inaltérable à l'air, et, chauffé dans ce milieu, ne s'enflamme qu'à 260°. Si on le chauffe à cette température, mais à l'abri de l'oxygène, il prend l'état de phosphore ordinaire.

Le phosphore se présente encore sous un quatrième état. Si, en effet, on le chauffe à 70° et qu'on le plonge brusquement dans l'eau à 0°, il change d'aspect et prend une teinte noire.

On peut donc résumer ainsi les quatre états du phosphore :

1° Transparent, phosphore normal.
2° Noir, obtenu par la trempe.
3° Opaque, obtenu par la lumière diffuse.
4° Rouge, obtenu par la lumière solaire ou la chaleur.

Le phosphore se combine avec tous les corps connus. Avec l'oxygène, il forme un composé très-répandu et par suite important : c'est l'acide phosphorique (PhO^5). Ses autres combinaisons sont l'acide hypophosphoreux (PhO), l'acide phosphoreux (PhO^3) et l'acide phosphatique (Ph^2O^8). Avec l'hydrogène, il forme plusieurs composés dont l'un s'enflamme par son contact avec l'air à la température ordinaire.

Pour préparer le phosphore, on traite par l'acide sulfurique les os qui en renferment environ $\frac{1}{8}$ de leur poids; cet acide change le phosphate tribasique en phosphate acide de chaux, que l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. On mêle ce sel avec du charbon pulvérisé et l'on chauffe le tout dans une cornue à une température élevée. L'acide phosphorique est décomposé par le charbon. Il se forme du phosphore qui distille et que l'on condense sous l'eau. On le moule au moyen de tubes de verre, et on le livre au commerce. (V. Phosphore, *au Dictionnaire.*)

Le phosphore est employé dans la fabrication des allumettes, qui en consomme annuellement des quantités considérables; hors cette application très-importante, ce corps n'a presque pas d'emploi.

PHOSPHURES D'HYDROGÈNE.

Le phosphore en s'unissant avec l'hydrogène donne naissance à trois composés qui n'ont aucune importance.

L'un, qui a pour formule PhH^3, est gazeux. Il ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air lorsqu'il est parfaitement pur.

Le second, représenté par la formule PhH^2, est l'hydrure de phosphore liquide, spontanément inflammable dans l'air. Ce corps est très-instable; l'action seule de la lumière le détruit. Il se dédouble alors en hydrogène phosphoré gazeux (PhH^3) et en un troisième phosphure d'hydrogène solide (Ph^2H).

ACIDE PHOSPHORIQUE.

Éq^t = 71. Symb. = PhO^5.

Le phosphore en s'unissant à l'oxygène donne naissance à divers composés dont le plus oxygéné et le plus important est l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique anhydre (PhO^5) se présente sous la forme d'une poudre blanche, sans apparence cristalline. Il est très-déliquescent. Son avidité pour l'eau est si grande qu'il fait, quand on le projette dans ce liquide, le même bruit que produirait un

fer rouge. Il y a dans ce cas formation d'un hydrate d'acide phosphorique, représenté par le symbole PhO^5,HO, qui se dissout dans l'excès d'eau employée. De quelque façon que l'on opère, on ne peut plus, avec cet hydrate, régénérer l'acide anhydre. A une chaleur très-forte, il se liquéfie (peut même se volatiliser), et il reste une substance vitreuse qui renferme toujours un équivalent d'eau pour chaque équivalent d'acide phosphorique anhydre. Cet acide monohydraté est appelé par les chimistes ***acide métaphosphorique***. Si l'on fait bouillir pendant une demi-heure environ la solution de l'acide métaphosphorique, on forme un nouvel hydrate, qui est l'*acide pyrophosphorique*, représenté par la formule PhO^5, 2HO. Enfin, ce dernier corps peut, par une ébullition longtemps prolongée, être lui-même transformé en un troisième hydrate, qui est alors l'acide phosphorique ordinaire ou trihydraté ($PhO^5,3HO$). L'acide bihydraté et l'acide trihydraté peuvent affecter des formes cristallines que ne présentent pas l'acide monohydraté et l'acide anhydre.

Ainsi donc il y a quatre sortes d'acide phosphorique, et chacun d'eux jouit de propriétés chimiques spéciales. Ces quatre acides sont :

L'acide anhydre (PhO^5).
L'acide monohydraté (PhO^5,HO.)
L'acide bihydraté ($PhO^5,2HO$).
L'acide trihydraté ($PhO^5,3HO$).

On peut, par des phénomènes inverses, revenir à l'acide monohydraté en prenant pour point de départ l'acide ordinaire ou trihydraté. Il suffit pour cela de soumettre ce dernier corps à une température de 213° pour lui faire perdre un équivalent d'eau; on obtient ainsi l'acide bihydraté. Si on élève encore la température, il perd de nouveau un équivalent d'eau et se transforme en acide monohydraté.

L'acide phosphorique anhydre se prépare en faisant brûler du phosphore dans l'air parfaitement sec. L'appareil est des plus simples. Il consiste en un ballon de grande capacité à deux tubulures; au col se trouve adapté, au moyen d'un bouchon, un tube de verre *a* supportant une petite capsule *c* tenue par des fils de platine. T est un tube à chlorure de calcium desséché ou fondu. S est un flacon sec destiné à recueillir l'acide entraîné par le courant d'air. L'appareil ainsi disposé, on jette par le tube *a* un fragment de phosphore dans la capsule. On l'enflamme avec l'extrémité d'une tige de fer chauffée au rouge que l'on retire

aussitôt; on ferme par un bouchon de liége *o* ce tube *a*; puis, au moyen d'un soufflet ordinaire adapté au tube T par un caoutchouc, on fait passer un courant d'air dans le ballon. Quand la combustion est achevée, on ouvre le tube *a*, on jette un autre

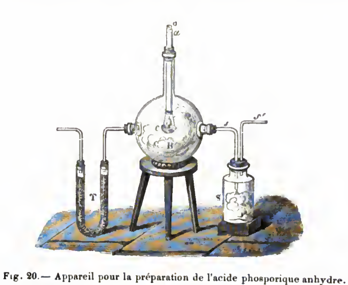


Fig. 20.— Appareil pour la préparation de l'acide phosporique anhydre.

T, tube à dessecher.
B, ballon à trois tubulures où se produit l'acide phosphorique.
c, nacelle ou brûle le phosphore.
S, flacon où se condense l'acide phosphorique.
s', tube en rapport avec un aspirateur quelconque.

morceau de phosphore dans la capsule, on bouche le tube *a* et on souffle. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu la quantité voulue d'acide phosphorique. On fait alors tomber le produit dans un flacon à l'émeri bien sec.

L'acide métaphosphorique ne se prépare pas au moyen de l'acide anhydre. On l'obtient très-facilement en distillant dans une cornue de verre munie de son récipient 13 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,2 sur 1 partie de phosphore. On cohobe (repasse) plusieurs fois l'acide distillé sur le phosphore. Quand ce dernier a totalement disparu, on évapore le liquide; puis enfin l'on chauffe au rouge le résidu pour chasser tout l'acide nitrique. On a alors l'acide monohydraté (PhO^5,HO).

L'acide pyrophosphorique (PhO^5,2HO) se prépare en traitant le

pyrophosphate de plomb, $(PbO)^2,PhO^5$, par l'hydrogène sulfuré. On se débarrasse du sulfure par le filtre. La liqueur abandonnée à l'évaporation spontanée donne des cristaux d'acide pyrophosphorique.

L'acide phosphorique normal ou trihydraté ($PhO^5,3HO$) se prépare, comme l'acide métaphosphorique, par le phosphore et l'acide nitrique. Seulement, au lieu de chauffer à une forte température le résidu de l'opération, on l'évapore d'abord jusqu'à consistance sirupeuse, puis on l'abandonne à lui-même. Il se dépose des cristaux d'acide à trois équivalents d'eau.

ACIDE PHOSPHOREUX.

Eq^t = 55. Symb. = PhO^3.

Si l'on fait brûler lentement du phosphore dans l'air, on voit se produire une poudre blanche qui se volatilise aisément et qui rougit fortement le tournesol : c'est l'acide phosphoreux. Il s'unit avec les bases et donne des sels bien définis. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose en hydrogène phosphoré et en acide phosphorique.

$$4PhO^3(HO)^3 = 3PhO^5(HO)^3 + PhH^3.$$

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

Eq^t = 39. Symb. = PhO.

Cet acide, représenté par la formule $PhO,3HO$, se prépare en faisant bouillir du phosphore avec du sulfure de baryum ou de l'eau de baryte. Il forme avec les bases des sels qui sont tous solubles dans l'eau. Les hypophosphites sont décomposés par la chaleur en hydrogène phosphoré qui se dégage, et en phosphate. Ils réduisent facilement les sels d'or, de mercure et d'argent.

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE.

Eq^t = 137,5. Symb. = $PhCl^3$.

Le protochlorure de phosphore est un liquide incolore, dont la densité = 1,48. Il bout à 78° et répand à l'air de légères vapeurs. Il se détruit au contact de l'eau et se transforme en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux, qu'on peut même obtenir très-pur par ce procédé.

On prépare le protochlorure de phosphore en faisant arriver un

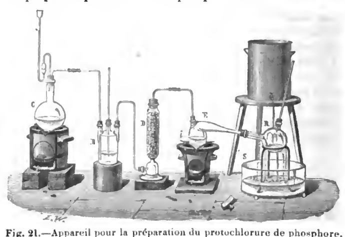


Fig. 21.—Appareil pour la préparation du protochlorure de phosphore.

C, ballon où se produit le chlore.
B, flacon laveur.
D, éprouvette à dessécher remplie de chlorure de calcium.
E, cornue tubulée contenant le phosphore.
s, mélange de phosphore et de sable.
R, récipient où se condense le protochlorure de phosphore.

courant assez lent de chlore sec sur du phosphore mélangé d'un peu de sable et légèrement chauffé.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

Eq^{t}=208,5. Symb.=$PhCl^5$.

Ce corps est solide, fusible et volatil à 148°. Il se détruit au contact de l'eau et forme ainsi de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec dans un flacon à demi rempli de protochlorure. La masse se solidifie peu à peu. Il faut faire passer un grand excès de chlore pour être sûr d'avoir transformé tout le protochlorure en perchlorure.

BROMURES DE PHOSPHORE.

Il existe deux brômures de phosphore correspondant aux chlorures. Le protobrômure est liquide et le perbrômure solide. On obtient le protobrômure ($PhBr^3$) en faisant passer de la vapeur de brôme sur du phosphore en excès. Le perbrômure ($PhBr^5$) se prépare en faisant passer de la vapeur de brôme sur du protobrômure. Il se sublime de beaux cristaux jaune orangé de perbrômure. Au contact de l'eau, ces deux corps se décomposent.

Leur préparation est très-dangereuse et exige les plus grandes précautions.

IODURES DE PHOSPHORE.

Le phosphore en s'unissant avec l'iode donne deux composés, le protoiodure (PhI^2) et le periodure (PhI^3).

Le protoiodure se présente sous forme de cristaux prismatiques rouge orangé. Il fond à 110°, se décompose au contact de l'eau, en donnant naissance à de l'acide iodhydrique et à de l'acide phosphoreux. On l'obtient en traitant un équivalent de phosphore dissous dans du sulfure de carbone par deux équivalents d'iode. La liqueur évaporée laisse déposer des cristaux d'iodure de phosphore.

ARSENIC.

$Eq^t = 75$. Symb. = As.

On le trouve dans la nature en combinaison avec les métaux et formant ainsi des arséniures (arséniure de cobalt ou cobalt gris, arséniures de nickel, de cuivre, etc., etc.). On connaît aussi deux sulfures d'arsenic naturels, l'*orpiment* et le *réalgar*. Le plus abondant des composés renfermant de l'arsenic est le *mispickel*, formé de fer, d'arsenic et de soufre. Quelques eaux minérales renferment des composés arsénicaux.

L'arsenic se présente sous la forme de tétraèdres, d'un aspect métallique très-brillant et d'une couleur grise analogue à celle de l'acier. Il a pour densité 5,96. Chauffé sous la pression ordinaire, il se volatilise sans se fondre. Si on le chauffe sous une pression assez considérable, il se liquéfie à 180°. La densité de sa vapeur égale 10,37.

L'arsenic est insoluble dans l'eau; on doit le conserver dans l'eau bouillie pour le préserver de l'oxydation. Chauffé dans l'oxygène, il se transforme en acide arsénieux, AsO^3 (commercialement appelé *arsenic*), composé toxique dont les propriétés sont bien connues. Il forme avec l'oxygène un autre acide, l'acide arsénique (AsO^5). L'arsenic s'unit à l'hydrogène et avec presque tous les corps simples.

Pour extraire ce métalloïde de son composé naturel, on chauffe le mispickel en vase clos avec un peu de fer. L'arsenic, qui est volatil, se sublime à la partie supérieure du vase, et le sulfure de fer reste à la partie inférieure. On fait subir aux cristaux d'arsenic une seconde sublimation, en présence d'un peu de charbon; on obtient ainsi un produit à peu près pur.

L'arsenic n'est d'aucun usage, mais ses composés sont très-souvent employés : l'acide arsénieux en médecine comme fébrifuge, les sulfures en teinture, le réalgar en pyrotechnie.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

L'arsenic s'unit en deux proportions avec l'hydrogène et donne naissance à deux composés : l'un (AsH^3) est gazeux, incolore, liquéfiable à une basse température, et a pour densité 2,70. Il a une odeur fétide, est inflammable et brûle avec une flamme livide, en laissant un dépôt d'arséniure d'hydrogène solide, et en produisant de l'eau et de l'acide arsénieux. Ce gaz, même en petite quantité, a un effet toxique excessivement énergique. La chaleur le décompose en arsenic et en hydrogène qui se dégage. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé d'analyse employé pour la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

On obtient l'hydrogène arsénié en traitant par l'acide chlorhydrique l'arséniure d'étain, que l'on prépare en fondant 3 parties de ce métal avec 1 partie d'arsenic.

L'arséniure d'hydrogène solide est fort peu connu.

ACIDE ARSÉNIQUE.

Eq^t = 115. Symb. = AsO^5.

C'est le composé le plus oxygéné que puisse former l'arsenic. L'acide arsénique a pour densité 3,73. Il est soluble dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau chaude. Sa solution a une réaction extrêmement acide. C'est un corps très-déliquescent. A une chaleur peu élevée, il fond; si on élève la température jusqu'au rouge, il se décompose en acide arsénieux et en oxygène qui se dégage. Il est très-vénéneux; aussi faut-il le manier avec les plus grandes précautions.

L'acide arsénique se produit quand on fait agir de l'acide nitrique sur de l'acide arsénieux; on obtient ainsi une liqueur qui, lorsqu'elle est très-concentrée, laisse déposer, par le refroidissement, de l'acide arsénique sous la forme de petits cristaux formant une masse blanche et opaque. Il est alors à l'état anhydre. Si on le dissout dans l'eau et si on évapore la dissolution, on obtient de gros cristaux d'acide arsénique hydraté.

ACIDE ARSÉNIEUX.

Eq^t = 99. Symb. = AsO^3.

L'acide arsénieux est le composé le moins oxygéné de l'arsenic.

Il a pour symbole AsO^3, pour équivalent 99. Sa densité = 3,70. Celle de sa vapeur = 13.

Sa préparation est très-facile. Il suffit, en effet, de brûler de l'arsenic ou un arséniure au contact de l'air pour former l'acide arsénieux. On le prépare en grand d'après ce principe par le grillage du mispickel, composé de soufre, d'arsenic et de fer. Il se présente alors sous forme de masses vitreuses et transparentes, dont la surface devient peu à peu blanche et opaque. L'acide arsénieux possède en effet deux états moléculaires distincts, dont l'un n'est que transitoire, c'est l'état vitreux, et l'autre permanent, c'est l'état opaque. On peut facilement rendre à l'acide arsénieux opaque sa transparence, en le faisant fondre.

L'acide arsénieux vitreux est plus soluble que l'acide opaque; mais la solubilité de l'un et de l'autre est faible. A froid, l'eau ne dissout, en effet, que la 50e partie de son poids d'acide opaque. Ils sont tous deux beaucoup plus solubles dans une solution acide.

L'acide arsénieux affecte deux formes cristallines. Suivant M. Wœhler, il cristallise sous forme de prismes ou sous celle d'octaèdres réguliers.

Quand on le projette sur des charbons, il produit une odeur alliacée.

L'acide arsénieux est très-vénéneux. On combat ses propriétés toxiques par la magnésie ou le sesquioxyde de fer, qui forment avec lui un composé insoluble.

On l'emploie en médecine comme fébrifuge. On en consomme de grandes quantités dans l'agriculture et l'industrie pour le chaulage des blés, pour la préparation du vert de Schweinfurth, du vert de Scheele, etc., etc.

CHLORURE D'ARSENIC.

Éq^t = 181,5. Symb. = $AsCl^3$.

Si l'on projette de l'arsenic en poudre dans un flacon de chlore sec, on le voit brûler en produisant des vapeurs blanches qui se condensent bientôt et forment le chlorure d'arsenic. Ce corps est liquide et incolore; il fume à l'air très-légèrement quand il est pur. La densité de sa vapeur est égale à 6,3. Il bout à 131°. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide arsénieux.

On obtient ce corps en faisant passer du chlore sec sur de l'arsenic en poudre. L'appareil est le même que pour le chlorure de phosphore.

SULFURES D'ARSENIC.

Il existe trois composés de soufre et d'arsenic assez importants; on les désigne sous le nom d'acide sulfarsénique, d'orpiment et de réalgar.

Le plus sulfuré d'entre eux, qu'on désigne sous le nom d'acide sulfarsénique, et dont la formule est AsS^5, est une poudre jaune, insoluble dans l'eau et soluble dans les sulfures alcalins avec lesquels il forme des sulfosels désignés sous le nom de *sulfarséniates* et dans lesquels le sulfure d'arsenic joue le rôle d'acide; c'est pour cela qu'on l'a nommé acide sulfarsénique.

On le prépare en traitant le sulfarséniate de potasse par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfarsénique se précipite en même temps qu'il se forme de l'hydrogène sulfuré et du chlorure de potassium.

$$2KS, AsS^5 + 2HCl = 2KCl + 2HS + AsS^5.$$

L'orpiment, désigné quelquefois sous le nom d'*acide sulfarsénieux*, est une poudre jaune presque semblable à l'acide sulfarsénique. Il a pour formule AsS^3. On le rencontre dans la nature à l'état cristallisé. Il est soluble dans les sulfures alcalins.

On le prépare artificiellement en traitant un sulfarsénite par l'acide chlorhydrique. On l'a employé beaucoup en peinture.

Le réalgar, dont la formule est AsS^2, se trouve cristallisé dans la nature. Il se présente sous forme de masses vitreuses d'un beau rouge orangé. C'est à cause de sa couleur qu'il a été employé en peinture.

On peut l'obtenir artificiellement en fondant deux parties d'arsenic pulvérisé et une partie de fleurs de soufre.

CARBONE.

$Eq^t = 6$. Symb. = C.

Newton, le premier, se basant sur la grande réfringence du diamant, avait émis l'idée que ce corps devait contenir une matière combustible. Plus tard, les académiciens de Florence, ayant exposé un diamant à l'action des rayons solaires réunis au foyer d'une énorme lentille, le virent disparaître totalement, et reconnurent qu'il s'était transformé en un produit gazeux analogue à celui qu'ils savaient se dégager pendant l'acte de la fermentation, et que l'on désignait depuis longtemps sous le nom d'*air fixe*. Enfin Davy fit voir que les produits de la combustion du diamant

et ceux du charbon sont absolument les mêmes. Dans ces dernières années, de nombreuses études ont été faites sur le diamant, sur les diverses espèces de charbon et sur les composés que le carbone est susceptible de former. Toutes ces expériences ont amené à conclure que la houille, le coke, le charbon de bois, le graphite, le diamant, le noir de fumée, le charbon des cornues à gaz, etc., ne sont que du carbone à divers états de pureté. Aussi, toutes ces substances présentent-elles les mêmes propriétés chimiques.

Brûlé dans l'oxygène, le carbone donne de l'acide carbonique (CO^2); mais cet acide n'est pas le seul composé oxygéné du carbone. On en connaît un autre qui prend naissance lorsque la combustion est incomplète : c'est l'oxyde de carbone (CO).

Le carbone s'unit avec le soufre et forme le sulfure de carbone (CS^2). Il se combine avec le phosphore, l'hydrogène et un grand nombre de métaux, notamment avec le fer.

Il est insoluble dans tous les corps, si ce n'est dans quelques métaux, le fer, par exemple. L'acide sulfurique concentré et chaud est décomposé par lui. Il se forme dans ce cas de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. L'acide azotique concentré est aussi décomposé par le charbon. Il se forme de l'acide carbonique et il se dégage une grande quantité de vapeurs rutilantes. A froid, ces réactions n'ont pas lieu.

Le carbone pur se rencontre dans la nature à l'état de diamant. C'est principalement au Brésil, dans l'Inde et dans l'île de Bornéo qu'on le trouve, disséminé dans des terrains d'alluvion.

Le diamant cristallise en octaèdres réguliers. Il est d'une transparence parfaite quand il est pur, excessivement dur et très-cassant. Il possède un très-grand pouvoir réfringent. Son indice de réfraction absolue est égal à 1,755. Le diamant brut ne ressemble en rien à celui qui a subi la taille. Il est rugueux, accompagné de matières terreuses qui le rendent terne. Il n'acquiert sa transparence et ses vifs éclats de lumière que par la taille, opération qui consiste à user le diamant brut par sa propre poussière et à lui donner des formes spéciales. Le diamant a une densité$=$3,50. Il est mauvais conducteur de l'électricité. Dans ces derniers temps, on a tenté de nombreuses expériences ayant pour but de transformer le charbon ordinaire ou même le graphite en diamant. Jusqu'ici on n'a pu y parvenir. M. Despretz a cependant, par l'action de l'électricité, transformé le graphite en un corps noir, d'une dureté fort grande et doué d'une apparence cristalline.

A côté du diamant vient se placer le graphite ou plombagine.

Le graphite est du carbone presque pur. Il cristallise en tables hexagonales, d'une pesanteur spécifique égale à 2,273. Il est gris-noir, gras au toucher, et laisse une tache quand on le frotte sur le papier. Il est très-bon conducteur de l'électricité.

L'anthracite et la houille constituent des variétés de carbone très-répandues dans la nature, et dont la pureté est variable. En effet, dans ces substances minérales le carbone se trouve associé à des carbures d'hydrogène, des goudrons, dont la proportion peut s'élever à 25 pour 100.

Le coke est un charbon brillant, léger et poreux que laisse pour résidu la houille que l'on soumet dans des vases clos à l'action de la chaleur qui en chasse toutes les parties volatiles.

Le charbon de bois est la substance noire que chacun connaît, et que l'on obtient en soumettant le bois à la distillation comme la houille, ou à une combustion incomplète dans l'air libre. Le charbon de bois peut, comme le coke, renfermer quelques centièmes d'impuretés, de cendres.

Dans les cornues où l'on distille la houille se dépose à la partie supérieure un charbon dense, sonore, d'une extrême dureté, très-bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

On obtient du charbon parfaitement pur en calcinant certaines substances organiques. En calcinant le sucre candi, par exemple, on obtient comme résidu une substance amorphe, d'un noir très-brillant et d'une densité $= 1,57$.

Le noir animal provient de la calcination des os en vase clos.

Le noir de fumée se produit quand on fait brûler un corps organique très-carboné en présence d'une faible quantité d'air. L'hydrogène de la matière brûle d'abord, et le charbon reste sous la forme d'une poudre excessivement fine et légère. Le noir de fumée contient toujours une petite quantité de carbures d'hydrogène qu'on ne lui enlève que par la calcination. (V. *Charbons et combustibles*.)

CARBURES D'HYDROGÈNE.

Nous renvoyons pour l'étude de ces corps à la *Chimie organique*, à laquelle certaines propriétés les rattachent.

ACIDE CARBONIQUE.

Éq^t = 22. Symb. = CO^2.

Parmi les composés oxygénés du carbone, le plus important

sans contredit, est l'acide carbonique. Ce corps est connu depuis longtemps. C'est à Lavoisier qu'en est due la première analyse.

L'acide carbonique s'exhale du sol dans certaines localités. Il se trouve dans l'air dans la proportion de 0,0005 de son volume. On le rencontre toujours en dissolution dans les eaux exposées directement à l'air. Il existe sur presque toute la surface du globe en combinaison avec diverses bases et forme alors des carbonates dont quelques-uns sont employés pour l'extraction des métaux. Telle est, par exemple, la calamine ou carbonate de zinc. La craie, le marbre, sont des variétés de carbonate de chaux et ne diffèrent que par leur structure physique.

L'acide carbonique dans les conditions ordinaires est toujours gazeux. Il est incolore et inodore. Il ne peut servir ni à la combustion ni à la respiration, mais cependant il n'est pas vénéneux. L'eau en dissout son propre volume à la température et sous la pression ordinaires. Mais si on opère sous une pression considérable, la proportion dissoute est beaucoup plus grande, et l'on a reconnu que le nombre de volumes d'acide carbonique dissous dans un certain volume d'eau est égal au nombre d'atmosphères correspondant à la pression supportée par le liquide; c'est-à-dire que sous une pression de 5 atmosphères, par exemple, l'eau dissout 5 fois son volume d'acide carbonique. C'est sur ce principe qu'est fondée la fabrication des eaux gazeuses (V. *Eaux et Eaux minérales*). La densité de l'acide carbonique gazeux est égale à 1,532. Un litre de ce gaz à 0° et à 0m76 pèse 1gr977.

Sous l'influence d'une forte pression, l'acide carbonique peut prendre l'état liquide. Sous cet état, il est transparent, incolore, d'une réfraction moindre que celle de l'eau, et très-mobile. Sa densité à $-20° = 0,90$. A 0°, elle devient 0,83. Abandonné à l'évaporation, l'acide carbonique liquide se solidifie.

L'acide carbonique solide se présente sous l'aspect de flocons blancs, soyeux et très-compressibles. Exposé à l'air, il s'évapore assez rapidement. Quand on le presse entre les doigts, il produit une cuisson douloureuse, avec les mêmes symptômes qui accompagnent une brûlure.

L'acide carbonique est représenté par la formule CO^2, déduite de la composition de ce gaz déterminée avec la plus grande exactitude par MM. Dumas et Stass. Il est formé par la combinaison d'un demi-volume de vapeur de carbone et d'un volume d'oxygène, le tout condensé pour former un volume d'acide carbonique égal à celui de l'oxygène.

On prépare l'acide carbonique en faisant agir un acide énergique sur un carbonate. On emploie généralement le marbre et l'acide chlorhydrique. Il se produit du chlorure de calcium et du gaz acide carbonique se dégage.

L'appareil employé est des plus simples.

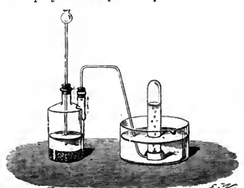


Fig. 22.—Appareil pour la préparation de l'acide carbonique.

On peut encore se procurer ce corps en brûlant le charbon au contact de l'air ; ce moyen est employé dans certaines fabriques de céruse (procédé Thénard), pour le blanchiment (procédé Didot) et pour le raffinage des sucres (procédé Rousseau). Il a le désavantage de fournir de l'acide carbonique mélangé d'oxyde de carbone et d'azote.

ACIDE OXALIQUE.

Eq^t = 45. Symb. = C^2O^3, HO.

Nous citons seulement ici cet acide pour suivre la classification ; mais nous renvoyons son étude à la *Chimie organique*.

OXYDE DE CARBONE.

Eq^t = 14. Symb. = CO.

L'oxyde de carbone est le composé le moins oxygéné du carbone. Il se forme dans la combustion incomplète du charbon et n'existe pas dans la nature.

L'oxyde de carbone est incolore, inodore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Il n'a point encore été liquéfié. Sa densité = 0,968. Il est inflammable et brûle en produisant une flamme bleue et en formant de l'acide carbonique. Il est irrespirable et de plus vénéneux. L'eau en dissout $\frac{1}{50}$ de son volume.

L'oxyde de carbone est représenté par la formule CO, qui in-

dique qu'il est composé d'un équivalent de carbone uni à un équivalent d'oxygène. Un volume de ce gaz est formé par un demi-volume d'oxygène et un demi-volume de vapeur de carbone combinés sans condensation.

C'est un agent de réduction énergique; propriété facile à comprendre, puisque le carbone, dans ce composé gazeux, n'est qu'à moitié brûlé. C'est à cette propriété que l'oxyde de carbone doit d'être utilisé si avantageusement dans le traitement des minerais.

Ce gaz se forme toutes les fois que, dans un foyer, la quantité d'air qui se présente n'est pas suffisante pour brûler complètement tout le charbon, ou chaque fois que l'acide carbonique se trouve en contact avec du charbon porté à une température élevée. Le moyen employé pour se procurer ce corps en quantité notable et dans un état de pureté convenable consiste à attaquer l'acide oxalique par l'acide sulfurique. Il y a dédoublement de l'acide oxalique en acide carbonique, que l'on absorbe en faisant passer les gaz dans une solution de potasse, et en oxyde de carbone que l'on recueille. La réaction peut se mettre sous la forme d'une équation.

$$\underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{C^2O^3, HO, 2Aq}_{\text{Acide oxalique cristallisé.}} = \underbrace{SO^3, HO, 3Aq}_{\text{Acide sulfurique hydraté.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

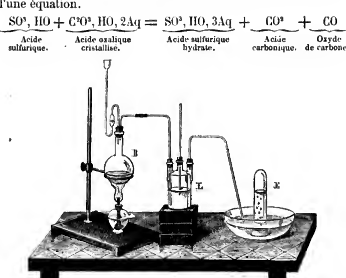


Fig. 23.—Appareil pour la préparation de l'oxyde de carbone.

B, ballon renfermant le melange d'acide oxalique et d'acide sulfurique.
L, flacon laveur renfermant une solution de potasse.
E, eprouvette sous laquelle se rend le gaz oxyde de carbone.

Ce gaz se forme encore dans d'autres circonstances :

1° Quand on chauffe à une température très-élevée un mélange de charbon et de certains carbonates ou certains oxydes, celui de zinc, par exemple;

2° Quand on fait agir de la vapeur d'eau sur du charbon porté au rouge vif;

3° Quand on fait passer un courant assez lent de gaz acide carbonique sur du charbon porté au rouge.

$$CO^2 + C = 2CO.$$

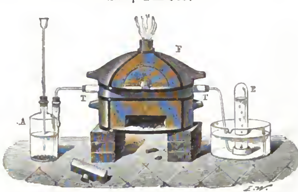


Fig. 24. — Appareil pour la préparation de l'oxyde de carbone par l'acide carbonique et le charbon.

A, flacon où se dégage l'acide carbonique.
F, fourneau à reverbère.
T, tube en porcelaine renfermant du charbon chauffé au rouge.
E, éprouvette sous laquelle se rend le gaz oxyde de carbone.

PERCHLORURE DE CARBONE.

$Eq^t = 77$. Symb. $= CCl^2$.

Le carbone forme avec le chlore plusieurs composés ; aucun de ceux-ci cependant ne peut être obtenu par l'action directe du chlore sur le carbone ; c'est seulement en employant des moyens détournés qu'on parvient à préparer ces composés.

Le perchlorure est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, mais âcre et piquante. Sa densité $= 1,6$. Il bout à 78°. La densité de sa vapeur $= 5,30$. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther.

On le prépare en faisant agir du chlore sec sur le chloroforme, composé que nous examinerons en chimie organique. On obtient, après avoir cohobé à plusieurs reprises le produit, un liquide qui, distillé à 78°, donne le chlorure de carbone.

SESQUICHLORURE DE CARBONE.

Eq^{t} = 118,5. Symb. = C^2Cl^3,

Il est solide, incolore, insipide, et possède une odeur qui rappelle celle du camphre. Il fond à 160°, bout à 180°, et se sublime sous forme de cristaux octaédriques. Sa densité = 1,89. Celle de sa vapeur = 8,15. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais l'est au contraire beaucoup dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles.

On le prépare de la manière suivante. On fait arriver dans un grand flacon du chlore et du gaz oléfiant (hydrogène bicarboné). Il se produit un liquide qui, traité ensuite par le chlore, se solidifie peu à peu et donne le sesquichlorure de carbone.

PROTOCHLORURE DE CARBONE.

Eq^{t} = 41,5. Symb. = CCl.

C'est un liquide transparent, d'une densité = 1,619 et bouillant à 122°. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

On le prépare en dissolvant le sesquichlorure de carbone dans l'alcool, et en versant dans ce liquide une dissolution alcoolique de sulfhydrate de potasse, jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager de l'acide sulfhydrique. On décante la liqueur claire, on la distille; le produit de la distillation, étendu de son volume d'eau, laisse déposer un liquide, qui est le protochlorure de carbone.

SOUS-CHLORURE DE CARBONE.

Eq^{t} = 47,5. Symb. = C^2Cl.

Ce corps se présente en aiguilles blanches, inodores et insipides. Chauffées, celles-ci dégagent une odeur de graisse, et se subliment vers 120° sans se décomposer.

On l'obtient en faisant passer de la vapeur de protochlorure de carbone dans un tube contenant des fragments de porcelaine et chauffé au rouge vif. Le sous-chlorure se dépose sur les parties froides du tube.

SULFURE DE CARBONE.

Eq^{t} = 38. Symb. = CS^2.

Le sulfure de carbone est un liquide que l'on n'est pas encore parvenu à solidifier. Il est transparent, très-fluide et surtout très-réfringent. Il possède une odeur caractéristique et désagréable.

Son poids spécifique = 1,265. La densité de sa vapeur = 2.67. Il bout à 45°.

Le sulfure de carbone peut se combiner avec les sulfures métalliques, et donner naissance à des composés appelés *sulfocarbonates*, qui sont le plus souvent isomorphes avec les carbonates. Le sulfure de carbone joue dans ce cas le rôle d'un véritable acide à l'égard des sulfures métalliques, et il se forme des sels qu'on peut représenter par la formule MS,CS^2, M indiquant un métal quelconque. Ces raisons font quelquefois désigner le sulfure de carbone sous le nom d'*acide sulfocarbonique.*

Le sulfure de carbone s'enflamme quand on le chauffe au contact de l'air; il brûle avec une flamme bleue en donnant naissance à de l'acide sulfureux et à de l'acide carbonique. Si on le chauffe en vase clos, la chaleur, quelque forte qu'elle soit, n'a sur lui aucune action.

Le sulfure de carbone ne se rencontre pas dans la nature; c'est un produit artificiel et que l'on fabrique actuellement en grande quantité. L'opération est, du reste, des plus simples. Elle consiste à faire agir à l'abri de l'air du soufre sur du charbon incandescent. Le sulfure de carbone qui se forme étant volatil se dégage, et vient se condenser dans des vases spéciaux où on le recueille.

Dans les laboratoires, on emploie l'appareil suivant :

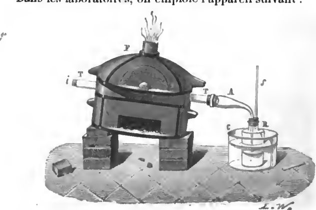


Fig. 25.—Appareil pour la préparation du sulfure de carbone dans les laboratoires.

F, fourneau à reverbère.
T, tube de porcelaine renfermant du charbon chauffé au rouge.
i, ouverture par laquelle on introduit le soufre.
A, allonge courbe.
R, flacon à moitié plein d'eau où se condense le sulfure de carbone.
s, tube de sûreté.

Le sulfure de carbone brut est loin d'être pur, car il a entraîné des vapeurs de soufre et souvent du charbon. Il est nécessaire de le purifier avant de le livrer au commerce. Il suffit pour cela de le distiller au bain-marie, après l'avoir laissé quelque temps en contact avec un sel de plomb ou de l'oxyde de mercure. Le produit recueilli à 45° est alors très-pur.

Les usages du sulfure de carbone comme dissolvant sont maintenant très-nombreux. (V. *Essences artificielles.*)

BORE.

Eq'=21,8. Symb. = Bo.

Ce métalloïde n'est pas très-abondant dans la nature. Il se rencontre seulement en combinaison avec l'oxygène et formant l'acide borique BoO^6.

Il se rapproche beaucoup du carbone, et peut, comme ce dernier, être obtenu sous trois états différents : le bore adamantin, le bore graphitoïde et le bore amorphe.

Il cristallise sous la forme d'un prisme droit à base carrée. Sa densité est alors = 2,68. Il possède une couleur grenat foncé et est transparent. Une autre variété se présente sous la forme de cristaux totalement incolores.

Le bore, chauffé en vase clos, est réfractaire; lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, sa surface s'altère, et il se forme de l'acide borique qui protége le reste de la masse contre une altération ultérieure. Combiné avec l'oxygène, il forme de l'acide borique capable de s'unir aux bases pour donner naissance à des sels parfaitement définis. Il s'unit avec le soufre, le chlore, le fluor et le potassium.

Pour obtenir le bore pur, on emploie le procédé récemment indiqué par M. Sainte-Claire Deville, procédé fondé sur la propriété que possède l'aluminium de dissoudre le bore. On chauffe au rouge blanc un mélange d'aluminium et d'acide borique fondu. Il se forme un borate d'alumine, et le bore, mis en liberté, se dissout dans l'aluminium en excès. On obtient ainsi un corps d'un aspect cristallin, d'une dureté excessive, auquel MM. Wœhler et Sainte-Claire Deville ont donné le nom de *bore graphitoïde*, car ils le considèrent comme un produit analogue à celui qu'on obtient en dissolvant le carbone dans la fonte. Le bore est séparé de l'aluminium par l'acide chlorhydrique qui dissout ce métal seulement. (V. *Métaux rares.*)

ACIDE BORIQUE.

$Eq^t = 72,8$. Symb. $= BoO^6$.

Le bore en se combinant avec l'oxygène ne donne qu'un seul composé, l'acide borique, acide faible dans les conditions ordinaires, et que peuvent déplacer de ses combinaisons salines en solution la plupart des acides minéraux, mais qui devient un acide énergique quand il agit sur les autres sels à une chaleur blanche; alors, en effet, il peut chasser presque tous les acides et se combiner avec leurs bases.

Ce corps cristallise en écailles très-brillantes. Il a pour densité 1,83. Il est fusible à la chaleur rouge et a l'aspect d'un verre incolore. Il est inodore et presque insipide. Son acidité est, en effet, excessivement faible; il rougit la teinture de tournesol en rouge vineux et non, comme les acides forts, en rouge pelure d'oignon.

L'acide borique cristallisé est hydraté. Sa formule est $BoO^6,7Aq$. Il contient alors 43 pour 100 d'eau. Chauffé à 100°, il perd la moitié de son eau de cristallisation; si l'on élève encore la température, il devient anhydre, et par le refroidissement prend l'aspect du verre. Dans les conditions ordinaires, 25 parties d'eau dissolvent l'acide borique; à 100°, il n'en faut que 12 parties. A une température élevée, l'acide borique est décomposé par le potassium; il l'est aussi au rouge blanc par l'aluminium. C'est sur cette réaction que MM. Deville et Wœhler ont basé la préparation du bore.

L'acide borique se trouve à l'état naturel surtout en Toscane. L'extraction en est très-simple. Elle consiste en effet à évaporer les eaux qui le renferment en dissolution.

C'est du borax (borate de soude) qu'on extrait l'acide borique quand on le veut pur. On traite, pour cela, 1 partie de borax dissous dans $2\frac{1}{2}$ parties d'eau bouillante par un petit excès d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, des cristaux très-minces d'acide borique se déposent. On rejette les eaux-mères et l'on fait cristalliser de nouveau. (V. *Acide borique* et *Borates*.)

CHLORURE DE BORE.

$Eq^t = 234,8$. Symb. $= BoCl^6$.

Le bore, en s'unissant avec le chlore, donne naissance à un composé gazeux, incolore, fumant à l'air et se décomposant, au contact de l'eau, en acides chlorhydrique et borique. Sa den-

sité = 4,03. Le chlorure de bore se liquéfie à une basse température et forme un liquide parfaitement incolore et très-mobile.

SULFURE DE BORE.

Le sulfure de bore s'obtient en faisant passer du sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge. Le sulfure de bore cristallise sous forme de houppes soyeuses, décomposables par l'eau.

SILICIUM.

Eq^t = 21,4. Symb. = Si.

On peut dire qu'après l'oxygène, le silicium est le corps le plus abondant qui se trouve dans la nature. Le sable est de la silice presque pure. L'acide silicique uni à des composés métalliques forme toutes les roches connues.

Le silicium se présente sous la forme d'aiguilles formées d'octaèdres empilés, d'un aspect métallique. Sa densité = 2,49. Il est infusible en vase clos. Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde et se transforme en acide silicique (SiO^3). Une solution concentrée de potasse ou de soude caustique l'attaque avec dégagement d'hydrogène en produisant un silicate alcalin.

Il s'unit avec l'hydrogène, le carbone, le soufre, le chlore, le brôme, l'iode et le fluor.

L'ancien procédé d'extraction du silicium consistait à décomposer le fluorure de silicium par le potassium. Une nouvelle méthode a été proposée pour la préparation du silicium par MM. Deville et Caron. La voici : on fait rougir un creuset de terre et on y verse un mélange fait avec soin de 3 parties de fluosilicate de potasse, 1 partie de sodium coupé en petits fragments et 1 partie de zinc en grenailles. On chauffe le creuset au rouge et on le maintient pendant quelque temps à cette température, jusqu'à ce que la scorie soit parfaitement fondue. On laisse refroidir lentement, et lorsque la solidification est complète, on casse le creuset; on y trouve un culot de zinc pénétré dans toute sa masse, et surtout à la partie supérieure, de longues aiguilles de silicium. Pour les extraire, il suffit de dissoudre par l'acide chlorhydrique le zinc qui sert de gangue et de faire bouillir ensuite avec de l'acide nitrique. On obtient ainsi de beaux et de volumineux cristaux de silicium.

Le silicium n'a aucune application par lui-même; mais ses

composés ont une importance fort grande dans l'industrie. La silice est la base des verres et des cristaux. Elle constitue l'une des matières premières employées dans les arts céramiques. Elle est utilisée dans la fabrication des mortiers et des ciments.

ACIDE SILICIQUE.

Eq^t=45,4. Symb.=SiO^3.

Cet acide, que l'on désigne abréviativement sous le nom de silice, forme la majeure partie des sables, grès, poudingues que l'on rencontre à chaque instant sur la surface du sol. Le cristal de roche est de la silice presque pure. Il est la base des silicates qui forment environ les $\frac{9}{10}$ en poids des éléments du règne minéral.

L'acide silicique fut pendant longtemps regardé comme un corps simple. Berzélius, le premier, démontra que ce corps est composé d'un radical particulier qui se trouve uni à l'oxygène. Cet illustre chimiste prouva, de plus, que c'était un acide et qu'il pouvait former avec les diverses bases connues des sels très-bien définis.

La silice pure et telle qu'elle se rencontre dans la nature, c'est-à-dire le cristal de roche, possède une forme cristalline parfaitement définie; ces cristaux dérivent du système rhomboédrique et ont la forme de prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces.

La densité de l'acide silicique naturel pur ou cristal de roche égale 2,59. C'est un corps très-dur, capable de rayer le verre. Il est infusible au feu de forge le plus violent que les moyens actuels puissent produire. Sous l'influence d'un courant voltaïque énergique, on parvient à le fondre. On peut obtenir le même résultat avec la flamme produite par le gaz tonnant (mélange d'hydrogène et d'oxygène).

Il est insoluble dans tous les menstrues, inattaquable par tous les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique; mais si l'on prend un alcali, potasse ou soude, et si on le fond avec l'acide silicique, ce dernier s'unit, en partie du moins, avec l'alcali, et donne un composé soluble qui, traité par un acide, laisse déposer l'acide silicique sous la forme gélatineuse.

Récemment précipitée de cette manière, la silice est très-soluble dans les dissolutions alcalines ou acides, même étendues. Mais si on la chauffe à 100°, elle perd toutes ces propriétés et revient à l'état qui la caractérise dans le cristal de roche.

L'acide silicique a de nombreux usages. Son plus grand emploi réside dans la fabrication du verre, du cristal, et dans la préparation des ciments et mortiers. Il est utilisé aussi dans les arts céramiques pour rendre les pâtes plus ou moins fusibles.

CHLORURE DE SILICIUM.

Eq^{t} = 152,9. Symb. = $SiCl^3$.

Le chlorure de silicium est un liquide incolore, très-mobile, d'une densité = 1,53, bouillant à 52° et répandant à l'air des fumées blanches. Il est décomposé par l'eau en silice et en acide chlorhydrique.

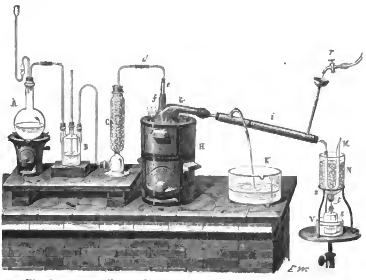


Fig. 26.—Appareil pour la préparation du chlorure de silicium.

A, ballon d'où se dégage le chlore.
B, flacon laveur.
C, eprouvette à dessécher.
e, tube de porcelaine penetrant par la tubulure *f* jusque dana la cornue G.
G, cornue tubulee renfermant le melange de silice et de charbon.
H, fourneau à réverbère.
i, refrigerant.
N, vase rempli d'un melange de glace et de sel.
M, tube en U où se condense le chlorure.
S, vase où s'ecoule le chlorure condense.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de silice et de noir de fumée placé dans une cornue de grès; le chlorure est recueilli dans un récipient refroidi par un mélange réfrigérant.

FLUORURE DE SILICIUM.

Eq' = 64.2. Symb. = $SiFl^3$.

Il est gazeux, incolore, très-fumant à l'air. Sa densité = 3,57. Au contact de l'eau, il se décompose en silice gélatineuse et en un composé particulier, l'acide hydrofluosilicique. Voici l'équation qui indique la réaction :

$$\underbrace{3\,Si\,Fl^3}_{\text{Fluorure de silicium.}} + \underbrace{3\,HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3\,H\,Fl,\ 2\,Si\,Fl^3}_{\text{Acide hydrofluosilicique.}} + \underbrace{Si\,O^3}_{\text{Silice.}}$$

Le fluorure de silicium se prépare en chauffant dans un ballon de verre un mélange à parties égales de spath-fluor et de verre pilé avec 6 à 8 parties d'acide sulfurique concentré.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE.

Eq' = 187,8. Symb. = $3HFl, 2SiFl^3$.

Ce composé est important dans l'analyse, car il sert à précipiter les sels de potasse en formant un hydrofluosilicate de cette base totalement insoluble.

On le prépare très-facilement en faisant arriver du fluorure de silicium dans de l'eau. Pour que le tube de dégagement

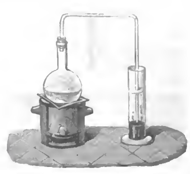


Fig. 27.— Appareil pour la préparation de l'acide hydrofluosilicique.

ne puisse être obstrué par la silice qui se forme, il plonge dans une couche de 2 à 3 centimètres de mercure.

La disposition de l'appareil est indiquée dans la figure ci-dessus. Le liquide est débarrassé de la silice par la filtration, puis évaporé sous le vide de la machine pneumatique.

CHAPITRE VII.—MÉTAUX ET LEURS COMBINAISONS.

POTASSIUM.

Eq^t=39,1. Symb = K.

Le potassium possède un éclat argentin, qu'il perd rapidement au contact de l'air, en absorbant l'oxygène et en se transformant ainsi en oxyde de potassium ou *potasse*. Sa densité =0,865. A la température ordinaire, il est mou et malléable comme la cire, mais à une très-basse température il devient cassant. Il fond à 55°, bout à la chaleur rouge et se sublime alors sous forme de cristaux cubiques. Sa vapeur possède une couleur verte. Il est très-bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Ce métal est un des corps les plus oxydables; il décompose l'eau avec une énergie telle que la température s'élève assez pour enflammer l'hydrogène mis en liberté. Aussi doit-on éviter avec soin de toucher ce corps avec les doigts humides. — Cette tendance à l'oxydation force à le conserver sous l'huile de naphte, à l'abri de l'air.

C'est à H. Davy qu'on doit la découverte des métaux alcalins et notamment du potassium. Il obtint ce résultat en décomposant



Fig. 28.—Appareil pour préparer le potassium par la pile.

a, fil negatif plongeant dans un globule de mercure.
b, fil positif.
p, lame d'argent.
c, coupelle de potasse.

l'oxyde de potassium par l'électricité. Pour cela, un morceau de potasse creusé en forme de petite capsule fut placé sur une

feuille d'argent. Le pôle négatif d'une pile de 150 éléments plongeait dans un globule de mercure qui occupait la cavité pratiquée dans la potasse, et le pôle positif communiquait avec la feuille d'argent. Le courant une fois établi, l'oxygène de l'oxyde et celui de l'eau se rendirent au pôle positif, tandis que le potassium et l'hydrogène se rendaient au pôle négatif. Le potassium mis en liberté s'amalgama avec le mercure, et par la distillation Davy sépara ce dernier du potassium, qui ne pouvait distiller qu'à une température plus élevée.

On prépare actuellement le potassium, non par le procédé de H. Davy, qui en fournit de trop petites quantités, mais par celui de M. Brunner. Dans un vase de fer forgé (une bouteille à trans-

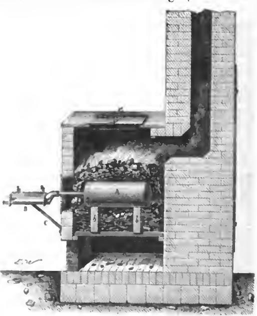


Fig. 29.—Appareil pour la préparation du potassium.

A, bouteille en fer forgé dans laquelle on place le mélange.
b, b, briques destinées à soutenir la bouteille.
B, récipient de MM. Donny et Maresca, destiné à recueillir le potassium.

porter le mercure), on place un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon. A la tubulure de cette bouteille on adapte un tuyau de fer qui vient plonger dans un récipient d'une forme particulière imaginé par MM. Donny et Maresca.

La bouteille est placée dans un fourneau d'un fort tirage et chauffée à une température très-élevée. Le carbonate de potasse est décomposé par le charbon qui se transforme en oxyde de carbone, et le métal distille. Ses vapeurs sont condensées dans le récipient.

Ce métal n'a pas d'applications industrielles, mais il est assez fréquemment utilisé dans les laboratoires.

HYDRATE DE POTASSE.—L'hydrate de potasse (KO, HO) se présente dans le commerce sous forme de plaques peu épaisses, blanches, opaques, grasses au toucher, fusibles au rouge sombre, volatiles au rouge blanc, et possédant une réaction alcaline des plus énergiques. La potasse exposée à l'air tombe en déliquescence et se carbonate en même temps; elle se dissout en toutes proportions dans l'eau avec dégagement de chaleur. Sa densité $=2{,}1$. Elle attaque le verre et le platine, et ne peut être fondue que dans des creusets d'argent.

On prépare l'hydrate de potasse en traitant, à l'ébullition, 1 partie de carbonate de potasse dissoute dans 7 parties d'eau, par 1 partie de chaux éteinte. Le liquide décanté est évaporé à sec. La masse solide est fondue et coulée sur une plaque d'argent. On l'obtient parfaitement exempte de matières étrangères en la traitant par l'alcool qui la dissout seule, à l'exclusion des sels qui la souillent, filtrant, évaporant le liquide, et fondant la masse solide obtenue. La matière ainsi préparée est pure, et désignée sous le nom de *potasse à l'alcool.*

La potasse caustique sert en médecine sous le nom de *pierre à cautère.*

CARBONATE DE POTASSE.—Le carbonate de potasse (KO, CO^2) est fusible, alcalin, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, d'un goût salin et urineux. Il tombe à l'air en déliquescence, et forme ainsi un liquide sirupeux. Sa densité $=2{,}26$. La vapeur d'eau le décompose au rouge, en dégage l'acide carbonique, et laisse de la potasse caustique.

On obtient ce sel en lessivant les cendres des végétaux ; les eaux de lavage évaporées laissent déposer d'abord des sels étrangers et gardent en dissolution le carbonate. On sépare par décantation le liquide des sels cristallisés, et on l'évapore pour retirer le carbonate de potasse.

Ce sel est employé dans la fabrication des savons mous, dans celle du cristal, etc.

BICARBONATE DE POTASSE.—Le bicarbonate de potasse (KO,HO,$2CO^2$)

cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 1200 parties d'alcool bouillant. La calcination ou simplement l'ébullition au sein de l'eau lui font perdre la moitié de son acide carbonique.— On le prépare en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution de carbonate de potasse.

SULFATE DE POTASSE. — Le sulfate de potasse (KO, SO^3) cristallise en prismes droits rhomboïdaux. Il est fusible, fixe, neutre, inaltérable à l'air, d'un goût salin et un peu amer. Il se dissout à 19° dans 9 parties d'eau, et à 100° dans 4 parties. Il est insoluble dans l'alcool. Sa densité =2,66. Chauffé avec du charbon, il produit du sulfure de potassium. Il forme avec l'acide sulfurique un bisulfate, et avec le sulfate d'alumine il donne l'alun.— On prépare le sulfate de potasse en traitant le carbonate de potasse par l'acide sulfurique.

POLYSULFURE DE POTASSIUM. — Ce corps fait partie du composé connu sous le nom de *foie de soufre*. Celui-ci s'obtient en faisant réagir l'un sur l'autre le soufre et le carbonate de potasse. Il doit son nom à son aspect et à sa couleur jaune verdâtre. L'eau le dissout presque en totalité. Les acides le décomposent avec précipitation de soufre et dégagement d'acide sulfhydrique.

AZOTATE DE POTASSE. —L'azotate de potasse (KO, AzO^5) cristallise en prismes droits rhomboïdaux, le plus souvent cannelés. Il est neutre, inaltérable à l'air, doué d'un goût frais et légèrement amer. Il se dissout à 0° dans 13 parties d'eau, et à 100° dans une $\frac{4}{5}$ partie. Insoluble dans l'alcool absolu, il se dissout un peu dans l'alcool ordinaire. Sa densité =2,1. Lorsqu'on le chauffe, il fond, puis se décompose, dégage de l'oxygène, se change en azotite, puis enfin abandonne l'azote et laisse de l'oxyde de potassium. Projeté sur des charbons ardents, il fuse; mêlé avec du soufre et du charbon, il forme la poudre à canon.

On obtient du nitrate de potasse, en lessivant les matériaux salpêtrés, tels, par exemple, que les plâtras de Paris, qui en fournissent 4 à 5 pour 100 de leur poids. Mais, c'est surtout en décomposant par le chlorure de potassium le nitrate de soude que l'industrie prépare le salpêtre qu'exige la fabrication de la poudre. Le nitrate de soude est expédié en Europe du Pérou, où il forme des amas naturels très-abondants.

CHLORURE DE POTASSIUM. — Le chlorure de potassium (KCl) cristallise en cubes. Il est neutre; sa saveur rappelle celle du sel marin, mais possède plus d'amertume. Chauffé brusquement, il

décrépite; mais chauffé doucement en vase clos, il fond, puis, à une plus forte chaleur, se volatilise. Il se dissout dans 3 parties d'eau, et est légèrement soluble dans l'alcool. Sa densité $= 1,94$.

On trouve ce sel dans les cendres de varechs, dans celles de tous les végétaux terrestres et dans les eaux-mères du sel marin. On l'obtient encore comme résidu dans la fabrication du savon, du sulfate de potasse et du salpêtre.

CHLORATE DE POTASSE.—Le chlorate de potasse (KO, ClO^5) se présente sous forme de lames hexagonales, minces, brillantes, inaltérables à l'air et anhydres. Il est assez soluble dans l'eau bouillante et très-peu dans l'eau froide. Il fond à 400°, et, à une température plus élevée, se décompose en oxygène et en perchlorate de potasse, qui chauffé plus fortement se décompose à son tour en chlorure de potassium et en oxygène.

On prépare le chlorate de potasse en traitant l'hypochlorite de chaux par du chlorure de potassium. Il se produit du chlorure de calcium et du chlorate de chaux, qui réagit sur le chlorure de potassium, et forme du chlorate de potasse qui se précipite et qu'on fait recristalliser.

HYPOCHLORITE DE POTASSE. — L'hypochlorite de potasse est le produit anciennement connu sous le nom d'*eau de Javelle;* mais c'est plutôt l'hypochlorite de soude que l'on désigne actuellement sous ce nom. Ce corps est employé dans le blanchiment, à cause de ses propriétés décolorantes. On l'obtient directement en faisant passer du chlore dans une solution faible de potasse, ou par double décomposition entre le chlorure de chaux et le carbonate de potasse. (V. *Acide hypochloreux* et *hypochlorites*.)

IODURE DE POTASSIUM.—L'iodure de potassium (KI) cristallise en cubes, il est soluble dans la moitié de son poids d'eau. Il se dissout à 13° dans 5,5 parties d'alcool ordinaire, et dans 40 parties d'alcool absolu. Sa densité $= 3$. Il est fusible et volatil. Fondu au contact de l'air, il devient légèrement alcalin. Le chlore, le brôme, l'acide nitrique, l'acide sulfurique même, en déplacent l'iode. Sa solution aqueuse dissout abondamment l'iode, en formant un iodure ioduré. Il est employé en médecine et en photographie.

CYANURE DE POTASSIUM.—Le cyanure de potassium (C^2AzK) cristallise en cubes et en octaèdres réguliers. Il a une saveur et une réaction alcalines. Il répand à l'air l'odeur de l'acide cyanhydrique. Il est très-soluble dans l'eau. Dissous ainsi, et soumis à une ébullition prolongée, il se change en formiate de potasse et en

ammoniaque. Sous l'influence de la chaleur, il fond et paraît même se volatiliser.

En se combinant avec le cyanure de fer, le cyanure de potassium forme des composés très-importants, les cyanoferrures qui seront décrits plus tard.

SODIUM.

Eq' = 23. Symb = Na.

Ce métal n'existe pas à l'état libre dans la nature, mais ses composés s'y trouvent en très-grande abondance.

Il est d'un blanc d'argent, très-brillant quand il vient d'être préparé, mais se ternissant sous l'influence de l'oxygène de l'air. Il est très-bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il fond à 90° et distille à la chaleur rouge. Il est mou à 15° et devient cassant à une basse température. Sa densité = 0,97. Il est moins volatil que le potassium.

Le sodium décompose l'eau à la température ordinaire en formant de la soude, et dégageant de l'hydrogène.

L'extraction du sodium, devenue tout à fait industrielle depuis quelque temps, consiste à réduire le carbonate de soude par le charbon, à une température très-élevée. Il se forme de l'oxyde de carbone et le sodium distille. On le reçoit dans l'huile de naphte. L'opération est tout à fait identique à celle que l'on suit pour la fabrication du potassium. (V. *Métaux rares.*)

HYDRATE DE SOUDE.—L'hydrate de soude (NaO, HO) est analogue à l'hydrate de potasse. Il s'en distingue cependant par la propriété suivante : exposé à l'air, il tombe en déliquescence comme celui-ci; mais bientôt le liquide se solidifie, en produisant du carbonate de soude non déliquescent. Sa densité = 2. Cent parties d'eau à 18° dissolvent 60 parties d'hydrate de soude, et 127 à 80°.

On obtient l'hydrate de soude en traitant le carbonate de soude par la chaux.

CARBONATE DE SOUDE.—Le carbonate de soude (NaO, CO^2) cristallise, avec 10 équivalents d'eau, en tables du système rhomboïdal oblique. A l'air, il s'effleurit et se change en partie en sesquicarbonate. Sa saveur est alcaline. Sa densité = 2,46. Sous l'influence de la chaleur, il perd son eau de cristallisation, puis fond à une température plus basse que le carbonate de potasse. Il est fixe et indécomposable par la chaleur. La vapeur d'eau et le charbon le décomposent de la même manière que le carbonate de potasse. 100 parties d'eau à 0° en dissolvent 45 parties, et 129 à 100°.

Le carbonate de soude s'obtient en réduisant dans des fours le sulfate de soude au moyen de la craie et du charbon, lessivant et concentrant jusqu'à cristallisation la masse ainsi obtenue. (*V. Alcalis minéraux, Soude.*)

Le carbonate de soude sert à préparer la soude caustique; il est employé en grandes quantités dans la fabrication du verre et des savons.

BICARBONATE DE SOUDE.—Le bicarbonate de soude ($NaO, HO, 2CO^2$) cristallise en tables à quatre pans. Il est peu soluble dans l'eau froide et l'est davantage dans l'eau à 70°, température à laquelle il commence à perdre son acide carbonique, pour passer à l'état de sesquicarbonate. Il se conserve très-bien à l'air quand il est sec; mais s'il est humide, il perd peu à peu de l'acide carbonique et repasse à l'état de carbonate neutre.

On prépare ce sel en faisant passer un courant d'acide carbonique sur des cristaux de carbonate de soude.

Il sert à la fabrication des eaux artificielles de Seltz et de Vichy.

SULFATE DE SOUDE.—Le sulfate de soude (NaO, SO^3), appelé aussi *sel de Glauber*, est neutre, fixe, fusible à une haute température. Sa densité $= 2{,}6$. Dissous dans l'eau, il cristallise avec 10 équivalents d'eau en beaux prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 37° dans leur eau de cristallisation et plus solubles dans l'eau à 50° que dans l'eau bouillante; en effet, 100 parties d'eau à 50° dissolvent 47 parties de sel, tandis qu'à 100° elles n'en dissolvent que 42. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu. Ce sel peut s'unir avec un équivalent d'acide sulfurique et former un bisulfate. Le sulfate de soude chauffé avec du charbon se transforme en sulfure.

On obtient le sulfate de soude dans les fabriques de soude artificielle en traitant le sel marin par l'acide sulfurique.

SULFITE DE SOUDE. — Le sulfite de soude (NaO, SO^2) se présente sous la forme de prismes incolores, fusibles dans leur eau de cristallisation, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, s'altérant rapidement au contact de l'air, soit à l'état solide, soit en dissolution par suite de l'absorption de l'oxygène.

Ce sel peut absorber un deuxième équivalent d'acide sulfureux, et former un bisulfite $(SO^2)^2NaO$.

On le prépare en traitant par l'acide sulfureux le carbonate de soude en cristaux ou en solution.

HYPOSULFITE DE SOUDE. — L'hyposulfite de soude (S^2O^2, NaO) cristallise avec 5 équivalents d'eau. Sous l'influence de la chaleur, il perd son eau de cristallisation, fond et se décompose en soufre,

sulfate et sulfure. Ce sel est insoluble dans l'alcool. En dissolution aqueuse il se change lentement en sulfate. Il dissout aisément l'oxyde de mercure, le chlorure d'argent et le chlorure d'or, en formant des sels doubles.

L'hyposulfite de soude s'obtient soit par l'action prolongée de l'air sur le sulfure de sodium, soit par l'action de l'acide sulfureux sur ce sel, soit enfin par l'action du soufre sur une dissolution neutre et bouillante de sulfate de soude.

L'hyposulfite est très-employé en photographie et en teinture.

SULFURE DE SODIUM. — Il cristallise en prismes incolores rhomboïdaux obliques, doués d'une saveur alcaline et contenant 9 équivalents d'eau. L'action de l'air le décompose en sulfite et sulfate.

AZOTATE DE SOUDE. — L'azotate de soude, appelé aussi *nitre cubique*, cristallise en rhomboèdres d'une densité $=2{,}2$; il est hygrométrique. Sous l'influence de la chaleur, il fond aisément, puis se décompose. 100 parties de ce sel se dissolvent à 18° dans 114 parties d'eau.

Il sert à la fabrication de l'acide azotique et du salpêtre.

PHOSPHATE DE SOUDE.—Le phosphate de soude (PhO^5, 2NaO, HO) cristallise avec 24 équivalents d'eau. Il a une réaction alcaline et est légèrement efflorescent. A 300°, il perd son eau de cristallisation; au rouge, l'équivalent d'eau basique est enlevé et il reste une masse fondue de pyrophosphate de soude ($2NaO,PhO^5$). Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante. La dissolution, traitée par du sel ammoniac, produit un phosphate double de soude et d'ammoniaque, $NaO,AzH^4,2HO,PhO^5 + 8HO$ (sel de phosphore, sel microcosmique), qui, calciné, laisse du métaphosphate de soude (NaO,PhO^5).

BORATE DE SOUDE (*borax*).— Ce sel (BoO^6) cristallise tantôt avec 10, tantôt avec 5 équivalents d'eau. Le premier sel s'obtient à la température ordinaire en prismes rhomboïdaux obliques, efflorescents, d'une densité $=1{,}74$. Le second se dépose en octaèdres réguliers entre 75° et 56°, par le refroidissement lent d'une solution de borax marquant 30° Baumé à la température de 100°.

Le borax, chauffé au rouge, se boursoufle en perdant son eau de cristallisation, puis fond en un verre transparent à une température élevée. Il a une réaction alcaline et se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante.

CHLORURE DE SODIUM. — Le chlorure de sodium, ou sel marin (Na Cl), cristallise en cubes et parfois en octaèdres réguliers; il est légèrement hygrométrique. Sous l'influence de la chaleur, il

décrépite, puis fond à une haute température. Au rouge blanc, il se volatilise: Sa densité $=2,15$. Il est neutre et presque aussi soluble à froid qu'à chaud. 100 parties d'eau en dissolvent environ 50 parties. Il est fort peu soluble dans l'alcool.

Chauffé au rouge avec du sable dans un courant de vapeur d'eau, le chlorure de sodium forme de l'acide chlorhydrique et du silicate de soude. Cette réaction est mise à profit pour vernir certaines poteries.

Le chlorure de sodium sert à préparer tous les autres sels de soude. Il est employé dans l'économie domestique, il sert à la fabrication de l'acide chlorhydrique, du sulfate de soude, et, par suite, du carbonate de cette base.

SILICATE DE SOUDE (*verre soluble*). — Le silicate de soude se présente à l'état anhydre sous la forme d'une masse vitreuse très-soluble dans l'eau, fusible à une haute température et indécomposable par la chaleur.

Pour l'obtenir on fond dans un creuset de platine, et industriellement dans un four à réverbère, 3 parties de silice avec 1 de carbonate de soude. La composition de ce sel peut varier d'ailleurs suivant les quantités d'alcali employées pour sa préparation.

LITHIUM.

Eq'$=6,5$. Symb$=$Li.

Dans la nature, ce métal est toujours uni à l'oxygène, formant un oxyde (lithine), qui fait partie de certains minéraux.

Le lithium est très-léger; sa densité $=0,5936$. Il fond à $180°$. Il a l'aspect de l'argent. Il est plus dur que le potassium et le sodium, mais plus mou que le plomb. On peut l'étirer en fils, mais ceux-ci ont fort peu de ténacité. Il raye le papier en gris comme le plomb.

L'air altère ce métal à la température ordinaire, et sa surface se recouvre d'oxyde (lithine). Il s'enflamme à une température assez élevée et brûle avec une flamme blanche, en donnant naissance à la lithine. L'acide azotique concentré l'attaque avec une très-grande énergie. L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique le dissolvent rapidement.

Les minerais de lithine les moins rares sont : le *pétalithe* et le *lépidolithe*. Ce dernier en renferme 4 pour 100 de son poids. Pour en extraire le lithium, on calcine un mélange de chaux vive et de lépidolithe réduit en poudre très-fine. On reprend par l'eau

bouillante, on décante la liqueur et on la traite par l'acide chlorhydrique : après en avoir séparé les alcalis terreux par le carbonate d'ammoniaque, on l'évapore à sec, on calcine le résidu et on reprend celui-ci par l'alcool, qui dissout le chlorure de lithium seul. On obtient ensuite le lithium en décomposant par la pile ce chlorure en fusion. Le métal se sépare à l'état de globules très-petits. On les conserve sous l'huile de naphte, pour les mettre à l'abri de l'oxydation.

LITHINE.—La lithine (Li O) a une réaction très-alcaline. Sa saveur est caustique. Elle est peu soluble dans l'eau, se combine avec tous les acides et donne des sels parfaitement définis, mais peu importants.

AMMONIUM.

Eq' = 18. Symb. = AzH^4.

On a donné ce nom au métal hypothétique qui, selon quelques chimistes, est le radical de l'ammoniaque, alcali presque aussi énergique que la soude et la potasse. Cette hypothèse est basée sur les considérations suivantes :

Si l'on place, comme l'a fait Davy, un globule de mercure dans une petite nacelle de sel ammoniac, et si, posant celle-ci sur l'un des électrodes d'une pile, on plonge l'autre électrode dans le globule de mercure, on verra, aussitôt que l'on fera passer le courant électrique, le globule augmenter de volume et devenir d'une consistance butyreuse, presque solide, fait identique à celui qu'on observe lorsqu'on exécute la même expérience avec une nacelle de potasse ou de soude.

Si l'on fait agir du gaz ammoniac parfaitement sec sur un oxacide anhydre, l'acide sulfurique, par exemple, on obtient un composé particulier, ne jouissant d'aucune des propriétés qui caractérisent le sulfate d'ammoniaque; mais si l'on prend de l'acide sulfurique monohydraté, on obtient un sulfate (AzH^3,HO, SO^3), auquel on ne peut enlever l'équivalent d'eau qu'il renferme sans qu'il se détruise. Cette eau est donc indispensable à la formation du sel. Les autres oxacides fournissent un résultat semblable, et l'on voit que toutes les fois qu'un acide, se combinant avec le gaz ammoniac AzH^3, entraîne dans la combinaison un équivalent d'eau, l'on obtient des sels tout à fait analogues aux sels de potasse et de soude, mais que cette analogie disparaît toutes les fois que cet équivalent d'eau n'est pas présent. Dans cette hypothèse, l'ammoniaque, AzH^3,HO, devient l'oxyde du radical

AzH^4 ou ammonium; le sel ammoniac en est le chlorure, AzH^4Cl, etc.

En admettant l'existence de l'ammonium, les combinaisons de l'ammoniaque avec les hydracides rentrent dans le cas ordinaire. Ce sont des chlorures, iodures, etc., du métal ammonium, et dès lors on doit, par exemple, écrire la formule du chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^4Cl, et l'énoncer chlorure d'ammonium.

Cette théorie si importante de l'ammonium n'a malheureusement pas l'appui de l'expérience, car on n'a jamais pu isoler le radical, AzH^4. Cependant, si l'on fait agir une solution très-concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque sur un amalgame de potassium, on voit le mercure augmenter considérablement de volume, prendre une consistance butyreuse en conservant tout son éclat métallique. Il se forme dans ce cas, selon les uns, un hydrure ammoniacal de mercure, et, selon les autres, un amalgame d'ammonium. L'analyse de cet amalgame conduit, en tout cas, à la formule AzH^4, abstraction faite du mercure.

GAZ AMMONIAC. — L'ammoniac est un gaz alcalin, non inflammable, incolore, doué d'une odeur vive et piquante caractéristique. Sa densité $=0,597$. Un litre de ce gaz à 0° et sous la pression normale pèse 0gr,775. Refroidi fortement, il se condense sous forme d'un liquide volatil à — 34°. L'eau peut en dissoudre 6 à 700 fois son volume.

Dirigé à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en azote et hydrogène. Il est décomposé par le chlore, qui s'empare de l'hydrogène, met l'azote en liberté, et forme du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le gaz ammoniac réduit à la température rouge presque tous les oxydes métalliques, en formant de l'eau et quelquefois un azoture; c'est dans cette dernière réaction que prennent naissance les azotures de bore et de titane.

On prépare le gaz ammoniac en chauffant à une température peu élevée un mélange de chaux vive et de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme du chlorure de calcium et du gaz ammoniac est mis en liberté.

$$AzH^3, HCl + CaO = CaCl + HO + AzH^3.$$

On dessèche le gaz sur de la chaux vive et on le recueille sur le mercure.

AMMONIAQUE LIQUIDE. — L'ammoniaque liquide, connue généralement sous le nom d'*alcali volatil*, est une dissolution de gaz ammoniac dans l'eau. Elle possède l'odeur caractéristique de ce gaz.

On l'obtient parfaitement pure en faisant passer du gaz ammo-

niac dans un appareil de Woolf contenant de l'eau distillée. La dissolution saturée possède une densité $=0,87$ environ. Chauffée à 60°, elle perd tout le gaz qu'elle avait dissous; abandonnée à l'air libre, elle le perd également.

L'ammoniaque ou ses sels existent en très-petite quantité dans les eaux et dans l'air. La principale origine des sels ammoniacaux se trouve dans les êtres vivants. Leurs débris, leurs excrétions, fournissent aisément, par la putréfaction et la distillation sèche, du carbonate d'ammoniaque. Dans la distillation de la houille, des sels ammoniacaux se produisent en même temps que le gaz de l'éclairage.

CARBONATE D'AMMONIAQUE. — Ce sel présente une composition variable; exposé à l'air, il arrive à la longue à l'état de bicarbonate. C'est un sel blanc et cristallin, très-volatil, doué d'une odeur ammoniacale et d'une réaction alcaline. Sa dissolution, soumise à une ébullition prolongée, perd la totalité du sel primitivement dissous. Il s'obtient par sublimation en chauffant du carbonate de chaux avec du sulfate ou du chlorhydrate d'ammoniaque.

SULFATE D'AMMONIAQUE.—Le sulfate d'ammoniaque (AzH^3,HO,SO^3) se présente en prismes droits rhomboïdaux, isomorphes avec le sulfate de potasse. C'est un sel hygrométrique, amer, soluble dans 2 parties d'eau froide et dans 1 partie d'eau bouillante. Sous l'influence de la chaleur, il décrépite, fond à 140° et commence à se décomposer à 280°. Il se produit alors de l'ammoniaque, de l'eau, de l'azote; il se sublime en outre du sulfite d'ammoniaque mêlé d'un peu de sulfate.

On prépare ce sel en traitant par l'acide sulfurique le carbonate d'ammoniaque ou l'ammoniaque; le produit, légèrement grillé pour enlever les substances organiques, puis, soumis à plusieurs cristallisations, donne un sel parfaitement pur.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. — Le sulfhydrate d'ammoniaque (AzH^3, HS) ou sulfure d'ammonium (AzH^4S) se présente en cristaux incolores, qui jaunissent aisément au contact de l'air. Il se forme dans ce cas d'abord un polysulfure, puis des acides oxygénés du soufre, qui s'unissent à l'ammoniaque.

On prépare le sulfhydrate d'ammoniaque comme il suit : on prend un volume déterminé d'ammoniaque, on l'étend d'eau distillée, et on y fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique jusqu'à saturation. On obtient ainsi un sulfhydrate de sulfure d'ammonium. En ajoutant à la liqueur un volume d'ammoniaque égal à celui qu'on a employé, on a le sulfhydrate d'ammoniaque.

AZOTATE D'AMMONIAQUE. — Ce sel (AzH^3, HO, AzO^5) cristallise en prismes cannelés, semblables à ceux de l'azotate de potasse. Il est hygrométrique, doué d'une saveur piquante, très-soluble dans l'eau. Sa densité $=1,7$. Projeté dans un creuset ou sur une lame de platine rougie, il s'enflamme subitement avec une lueur jaunâtre. Chauffé dans une cornue, il se décompose en protoxyde d'azote et en eau.

On prépare ce sel en traitant l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque par l'acide nitrique.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.—Le chlorhydrate d'ammoniaque (AzH^3ClH) ou chlorure d'ammonium (AzH^4Cl), qu'on désigne commercialement sous le nom de sel ammoniac, cristallise en cubes ou en octaèdres réguliers. Ces cristaux, le plus souvent microscopiques, s'assemblent en longues aiguilles dentelées semblables aux feuilles de fougère. Ce sel est amer, blanc, élastique, sa densité $=1,15$. 100 parties d'eau à 18° dissolvent 36 parties de sel ammoniac et 89 parties à 100°. Sa solution saturée est précipitée par l'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'alcool absolu. Sous l'influence de la chaleur, il se sublime sans fondre. Le zinc, le fer, divers métaux, le décomposent à une haute température en se transformant en chlorures. Divers oxydes métalliques agissent de même. Parfois l'oxyde est réduit à l'état métallique (cobalt, nickel).

Ce sel s'obtient en saturant l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque. On le retirait autrefois de la suie que formaient les excréments de chameau employés comme combustible.

On livre dans le commerce le chlorhydrate d'ammoniaque sublimé sous forme de pains hémisphériques.

CALCIUM.

Eq^t=20. Symb.=Ca.

Le calcium se trouve dans la nature à plusieurs états. — Ses composés les plus importants sont : 1° le carbonate de chaux, (spath d'Islande, pierre à chaux, marbre, etc.) : les espèces naturelles de carbonate de chaux sont au nombre de 70; 2° Le sulfate de chaux (anhydrite, gypse, albâtre gypseux, etc.). On trouve aussi, mais en moins grande quantité, des arséniates, nitrates, et tungstates de chaux, ainsi que du chlorure et du fluorure de calcium (spath-fluor). On rencontre encore du silicate de chaux, tantôt isolé, tantôt combiné avec d'autres silicates, et constituant ainsi un grand nombre de minéraux.

Le calcium est un métal jaune clair, très-ductile, assez fusible, conservant son éclat dans un air sec. Sa densité =1,584. Il décompose l'eau avec vivacité, en formant de l'hydrate de chaux. L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas à froid. Le même acide étendu l'oxyde aisément.

Le calcium peut être préparé de deux manières : on l'obtient, en effet, en décomposant la chaux par la pile, ou bien, d'après MM. Liès-Bodart et Jobin, en décomposant sous pression l'iodure de calcium par le sodium, à la température rouge.

CHAUX.—Le calcium uni à l'oxygène forme un oxyde, la chaux (CaO), d'une grande importance. C'est une terre blanche, fixe, infusible et irréductible par le charbon. Elle présente une réaction alcaline, et possède une saveur âcre et caustique. Sa densité =3,1. Si on la mouille avec de l'eau, elle l'absorbe et se délite en augmentant de volume et dégageant assez de chaleur pour faire monter le thermomètre à 300°. L'hydrate, ainsi formé (chaux éteinte : CaO, HO), se dissout dans 750 parties d'eau distillée. La présence de certains sels augmente un peu cette solubilité. La dissolution possède une réaction alcaline, et attire l'acide carbonique de l'air, qui en précipite la chaux à l'état d'hydrocarbonate. La chaux dissout, par voie humide, le soufre, le phosphore, le chlore, etc., ainsi que les oxydes de plomb et de mercure. Elle est très-soluble dans l'eau sucrée (sucrate de chaux).

La chaux hydratée chauffée au rouge se déshydrate, et régénère la chaux vive.

L'extraction de la chaux est très-simple. Dans des fours destinés à cet usage, et qui portent le nom de *fours à chaux*, on place du calcaire ordinaire (pierre à chaux), ou carbonate de chaux, et on le chauffe à une forte température ; l'acide carbonique se dégage, et il reste de la chaux. (V. *Matériaux de construction*, *Chaux*.)

La chaux sert à la confection des mortiers, à la préparation des alcalis caustiques : soude, potasse ; à la défécation du sucre, etc.

CARBONATE DE CHAUX. — Le carbonate de chaux (CaO, CO^2) est dimorphe. Il cristallise tantôt en rhomboèdres obtus, d'une densité =2,72 (spath d'Islande), tantôt en prismes rectangulaires droits, d'une densité =2,93 (arragonite). Lorsqu'on le chauffe, il perd son acide carbonique et se change en chaux vive. Si l'on opère sous pression, il fond et cristallise sans se décomposer. Il se dissout dans 10600 parties d'eau froide et dans 8800 parties d'eau bouillante.

Il existe dans la nature de nombreuses variétés de carbonate

de chaux, tels sont le spath d'Islande, d'un blanc transparent, dur, biréfringent ; l'arragonite, d'un blanc laiteux ; le marbre saccharoïde, employé dans la sculpture ; les marbres colorés ; la pierre à bâtir, la pierre à chaux, la craie, etc., etc. Les coquillages, les coquilles d'œuf, sont également formés de carbonate de chaux.

SULFATE DE CHAUX.— Le sulfate de chaux (CaO, SO^3) existe dans la nature sous deux états distincts : 1° l'anhydrite, substance incolore ou rosée, cristallisée en prismes droits rectangulaires, difficilement fusibles, et dont la densité $=2,96$; 2° le gypse, ou sulfate de chaux hydraté, CaO, SO^3+2HO, substance neutre, incolore, transparente, très-lamelleuse, tendre et facilement clivable. Sa densité $=2,32$. Soumis à la calcination, le gypse perd son eau de cristallisation (*plâtre*) ; mais il la reprend lentement à l'action de l'air. De même, lorsqu'on le mélange avec de l'eau (*gâche*), il ne tarde pas à se combiner avec celle-ci en *faisant prise*, c'est-à-dire en formant une masse compacte.

Le sulfate de chaux se dissout dans 500 parties d'eau à 0° et à 100°, et dans 400 parties à 35°. Chauffé au rouge avec du charbon, il se change en sulfure. Chauffé avec de la silice, il forme du silicate de chaux, de l'acide sulfureux et de l'oxygène.

Les emplois du sulfate de chaux calciné (plâtre) sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de les rappeler.

AZOTATE DE CHAUX.— L'azotate de chaux (CaO, AzO^5) est un sel fusible, déliquescent, cristallisé avec quatre équivalents d'eau. Il se dissout aisément dans l'eau et l'alcool. A une température élevée, il se décompose en donnant des composés azoteux et de la chaux vive. On prépare cet azotate en traitant de la craie ou du marbre par l'acide azotique étendu.

PHOSPHATE DE CHAUX. — Il existe trois phosphates de chaux. Le phosphate des os (phosphate tribasique), qui a pour formule $3CaO, PhO^5$, est un sel blanc, fusible et insoluble. Il est employé à la fabrication du phosphore. On le transforme pour cela en phosphate acide soluble par l'acide sulfurique qui précipite une partie de la chaux à l'état de sulfate insoluble. Le biphosphate de chaux, $CaO, 2HO, PhO^5$, est un sel nacré, très-soluble, très-acide et aisément fusible. Par la fusion, il perd son eau et devient métaphosphate insoluble, CaO, PhO^5.

BORATE DE CHAUX. — Le borate de chaux (CaO, BoO^6) est un sel cristallisé en petites écailles, très-fusible, un peu soluble dans l'eau, surtout en présence du sel ammoniac et du chlorure de calcium. Ce sel renferme de l'eau de cristallisation. Il se trouve

dans la nature, souvent accompagné du borate de soude et formant un minerai récemment découvert.

CHLORURE DE CALCIUM. — Le chlorure de calcium (CaCl) est un sel blanc cristallisé, fusible au rouge, difficilement volatil, d'un goût amer et piquant, très-déliquescent. Sa densité =2,2. Il forme avec l'eau un hydrate, CaCl + 6HO, qui à 200° perd 4 équivalents d'eau, en laissant une masse poreuse. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et se combine à l'alcool. Sa dissolution aqueuse, bouillant à 125°, ne renferme guère que les 6 équivalents d'eau du sel cristallisé.

On obtient le chlorure de calcium comme résidu de la préparation de l'ammoniaque. On peut aussi le produire directement, en attaquant le marbre par l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de calcium fondu est, à cause de sa grande avidité pour l'eau, employé dans les laboratoires comme matière desséchante.

HYPOCHLORITE DE CHAUX. — L'hypochlorite de chaux (CaO,ClO) existe dans le produit désigné habituellement sous le nom de *chlorure de chaux*. Celui-ci, poudre blanche, très-soluble et déliquescente, est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux. Ce mélange, dont l'industrie fait un grand emploi, se décompose au contact de l'acide carbonique, en dégageant de l'acide hypochloreux.

On prépare le chlorure de chaux par l'action directe du chlore sur l'hydrate de chaux. Il est très-employé comme désinfectant et comme décolorant.

FLUORURE DE CALCIUM. — Le fluorure de calcium (CaFl), appelé aussi *spath-fluor*, cristallise en cubes lamelleux et transparents, d'une densité =3,3. Chauffé, il décrépite, puis fond et cristallise de nouveau en se solidifiant. L'acide sulfurique le décompose en formant du sulfate de chaux et de l'acide fluorhydrique.

BARYUM.

Éq=68,6. Symb=Ba.

Le baryum se trouve dans la nature en assez grande abondance sous la forme de sulfate de baryte (spath pesant) et de carbonate.

Ce métal est d'un blanc d'argent. Il est ductile, et peut être laminé, mais avec difficulté. Il fond au-dessous du rouge et se volatise à une température voisine du point de fusion du verre.

Le baryum est très-facilement oxydable, aussi doit-on le conserver sous une couche d'huile de naphte. Il décompose l'eau à

froid, avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate de baryte. Il est vivement attaqué par tous les acides.

On prépare ce métal soit en décomposant la baryte par la pile, soit en la traitant par le potassium ou le sodium. Il se forme de la potasse ou de la soude, et le baryum est mis en liberté.

BARYTE. — La baryte anhydre (BaO) se présente comme une masse poreuse, grisâtre, fusible à un violent feu de forge, d'une densité $=4,7$, et douée d'une réaction très-alcaline. Au contact de l'eau, elle se délite avec production de chaleur, et forme un hydrate, $BaO, 9HO$, soluble à 15° dans 35 parties d'eau, et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Par le refroidissement cette solution laisse déposer des cristaux d'hydrate de baryte. A l'air, la baryte se transforme en carbonate.

On prépare la baryte caustique en chauffant d'abord modérément, et ensuite à une très-forte température, de l'azotate de baryte pur.

BIOXYDE DE BARYUM. — La baryte caustique chauffée au rouge sombre dans un courant d'air ou d'oxygène sec, absorbe un équivalent de ce gaz, et se transforme en bioxyde (BaO^2), qui se décompose à une température plus élevée en oxygène et en baryte. Le bioxyde de baryum est poreux, verdâtre; il se délite lentement dans l'eau sans élévation de température.

CARBONATE DE BARYTE. — Le carbonate de baryte (BaO, CO^2) cristallise dans la nature en rhomboèdres isomorphes avec le carbonate de chaux. Sa densité $=4,3$. Une forte chaleur peut lui faire perdre tout son acide carbonique; cette décomposition s'effectue plus aisément dans un courant de vapeur d'eau. Chauffé avec du charbon, il se transforme en baryte caustique, avec dégagement d'oxyde de carbone. Il se dissout dans 4300 parties d'eau froide et dans 2300 parties d'eau bouillante; sa solution possède une réaction alcaline. Il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

SULFATE DE BARYTE.—Le sulfate de baryte (BaO, SO^3) est incolore, transparent, doué d'un éclat vitreux; il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, d'une densité $=4,45$. Lorsqu'on le chauffe fortement, il fond sans s'altérer. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. L'acide sulfurique concentré le dissout; mais l'addition de l'eau le précipite de cette dissolution. Le charbon, l'oxyde de carbone et l'hydrogène le transforment au rouge en sulfure de baryum.

AZOTATE DE BARYTE. — L'azotate de baryte (BaO, AzO^5) cristallise

en octaèdres transparents, anhydres, non déliquescents, d'une densité $=3{,}18$, et d'un goût amer. Il se dissout à 0° dans 20 parties d'eau, et à 101° dans 3 parties. Il est insoluble dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il décrépite, fond, se décompose avec dégagement d'oxygène, d'azote et de vapeurs nitreuses, et laisse de la baryte anhydre. On prépare l'azotate de baryte en traitant le carbonate ou le sulfure par l'acide azotique.

CHLORURE DE BARYUM.—Le chlorure de baryum (BaCl) cristallise avec deux équivalents d'eau, sous forme de tables dérivées du prisme rhomboïdal droit, d'une densité $=3{,}05$. Cent parties d'eau à 15° dissolvent 43 parties de chlorure de baryum; elles en dissolvent 78 parties à 105° : l'alcool absolu et bouillant en dissout seulement $\frac{1}{100}$ de son poids. Ce sel décrépite par l'action de la chaleur, puis il perd son eau et fond à une température assez élevée.

Le chlorure de baryum s'obtient en traitant le carbonate de baryte par l'acide chlorhydrique.

STRONTIUM.

Eq^t=43,8. Symb=Sr.

Le strontium est un métal d'un jaune clair, très-ductile. Sa densité $=2{,}542$. Il décompose l'eau avec facilité, et brûle dans l'oxygène avec une lumière blanche et éclatante. Sa grande oxydabilité force à le conserver à l'abri de l'air dans l'huile de naphte. On le prépare comme le baryum.

STRONTIANE.—La strontiane (SrO) est semblable à la baryte. C'est une masse poreuse, grisâtre, infusible, d'une densité $=3{,}9$, très-alcaline, soluble dans 125 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante. La dissolution laisse, par refroidissement, déposer de l'hydrate de strontiane cristallisé avec 9 équivalents d'eau. La strontiane anhydre, au contact de l'eau, s'échauffe beaucoup, quoique moins que la baryte, et se délite comme elle. On la prépare en calcinant l'azotate de strontiane.

CARBONATE DE STRONTIANE. — Ce sel (SrO, CO^2) cristallise en prismes. Sa densité $=3{,}6$. Il possède une réaction alcaline. Chauffé au feu de forge, il fond, puis perd son acide carbonique et donne de la strontiane. Il est soluble dans 18000 parties d'eau froide.

SULFATE DE STRONTIANE. — Le sulfate de strontiane naturel (SrO, SO^3) est cristallisé en prismes droits rhomboïdaux, d'une densité $=3{,}95$. Il est à peine soluble dans l'eau froide, et moins encore dans l'eau bouillante. Il est soluble dans l'acide sulfurique,

mais en est précipité par l'eau. Chauffé avec du charbon, il se change en sulfure. — Ce sel est plus soluble que le sulfate de baryte, et moins que celui de chaux. Cette propriété est mise à profit dans l'analyse.

AZOTATE DE STRONTIANE. — L'azotate de strontiane (SrO, AzO^5) cristallise en octaèdres réguliers. Lorsqu'on le chauffe, il décrépite, fond, et se décompose en strontiane et vapeurs nitreuses. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide, dans une $\frac{1}{2}$ partie d'eau bouillante et forme avec l'eau un hydrate cristallisé. Il est insoluble dans l'alcool absolu. Il est employé par les artificiers pour produire les feux rouges. On le prépare en traitant le carbonate de strontiane par l'acide azotique.

CHLORURE DE STRONTIUM. — Le chlorure de strontium ($SrCl$) cristallise, avec 6 équivalents d'eau, en longues aiguilles hexaédriques. Il subit la fusion sans se décomposer et devient anhydre. Il se dissout dans 1 partie et demie d'eau à 15°. Il est soluble dans l'alcool. On le prépare en saturant d'acide chlorhydrique une dissolution de sulfure de strontium, ou bien en traitant le carbonate de strontiane par cet acide.

MAGNÉSIUM.

Eq^t=12,6. Symb=Mg.

Ce métal se trouve dans la nature combiné avec l'oxygène, et formant divers composés, parmi lesquels on doit citer l'hydrate, le carbonate, le borate, le phosphate et le sulfate de magnésie. Le chlorure de magnésium et le sulfate de magnésie se trouvent en assez grande abondance dans les eaux de la mer. On rencontre encore le magnésium, dans certains minéraux, à l'état de silicate de magnésie (asbeste, talc, etc.).

Le magnésium possède un vif éclat argentin. Il est ductile, et peut être coupé assez facilement avec la lame d'un canif. Il se lime très-bien. Il fond à la chaleur rouge, et cristallise en octaèdres par le refroidissement. Il est volatil comme le zinc. Sa densité égale 1,743. Ce métal peut se combiner avec l'oxygène, et donner naissance par cette union à une base assez énergique. Chauffé à une température peu élevée, il s'enflamme, brûle, et le résultat de la combustion est la magnésie caustique. Il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire. Aussi peut-il résister à l'action de l'air sans être altéré.

On le prépare en faisant agir le sodium sur le chlorure de magnésium.

MAGNÉSIE.— La magnésie caustique (MgO) est une poudre blanche, infusible au feu de forge, d'une densité $= 2,3$. Elle est presque insoluble dans l'eau; la solution possède néanmoins une réaction alcaline. L'eau se combine avec elle sans dégagement de chaleur, et forme un hydrate identique à l'hydrate naturel (brucite).

La magnésie se prépare en calcinant, à une température très-élevée, le carbonate de magnésie, ou l'azotate de cette base.

CARBONATES DE MAGNÉSIE.—La magnésie forme avec l'acide carbonique plusieurs combinaisons. Le carbonate neutre (MgO,CO^2), se trouve dans la nature associé au carbonate de chaux et constituant la dolomie. Cette substance se reconnaît aisément à son éclat nacré, à sa densité (2,8), supérieure à celle du calcaire, à sa cristallisation rhomboédrique, à la lenteur avec laquelle les acides l'attaquent.

Le carbonate neutre naturel est tantôt amorphe, tantôt sous forme de cristaux rhomboédriques, mais toujours anhydre.

Le carbonate de magnésie basique, connu sous le nom de *magnésie blanche*, a pour formule $(MgO)^4(CO^2)^3, 4HO$. On le prépare en précipitant à chaud le sulfate de magnésie par un excès de carbonate de potasse. C'est une poudre blanche, extrêmement légère, à réaction alcaline, soluble dans 2500 parties d'eau froide et dans 900 d'eau bouillante. Ce sel est employé en médecine comme purgatif et contre les empoisonnements occasionnés par certaines substances minérales.

SULFATE DE MAGNÉSIE. — Le sulfate de magnésie (MgO, SO^3) cristallise avec 7 équivalents d'eau, en prismes droits rectangulaires. Il est incolore, transparent, neutre, d'une saveur fort amère. A 130°, il perd 6 équivalents d'eau, et devient anhydre au rouge, sans subir de décomposition. 100 parties d'eau à 0° dissolvent 25,8 parties de sel anhydre. Chauffé au rouge avec du charbon, il dégage de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, et laisse un résidu de magnésie mêlé de sulfure de magnésium.

Ce sel se prépare en traitant la dolomie par l'acide sulfurique; la chaux se précipite à l'état de sulfate insoluble, et il reste une dissolution de sulfate de magnésie que l'on évapore pour avoir le sel cristallisé.

Il est employé en médecine à cause de ses propriétés purgatives. L'eau de Sedlitz et celle d'Epsom contiennent toutes deux du sulfate de magnésie en dissolution.

AZOTATE DE MAGNÉSIE.—Ce sel (MgO, AzO^5) cristallise en prismes rhomboïdaux, déliquescents, extrêmement solubles dans l'eau.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en magnésie caustique et en produits nitreux. L'azotate de magnésie se trouve dans les eaux mères du salpêtre brut. On le prépare directement en traitant le carbonate de magnésie par de l'acide azotique.

SILICATES DE MAGNÉSIE. — Il existe plusieurs combinaisons de silice et de magnésie. La substance désignée vulgairement sous le nom d'*écume de mer* est un silicate de magnésie hydraté. Le talc est une autre variété de silicate.

Les silicates de magnésie sont presque tous tendres, faciles à polir et tout à fait infusibles.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.—Le chlorure de magnésium ($MgCl$) est un sel blanc, fusible, cristallisant sous forme d'aiguilles fines et déliées avec 6 équivalents d'eau, déliquescent, extrêmement soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Sa solution évaporée à sec se décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie caustique. Il forme des sels doubles avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce dernier peut être séché complétement sans se décomposer; chauffé au rouge, il laisse du chlorure de magnésium anhydre et exempt de magnésie.

On prépare le chlorure de magnésium en attaquant le carbonate par l'acide hydrochlorique et en évaporant la dissolution jusqu'à cristallisation du sel. On ne peut, par ce moyen, l'obtenir anhydre, car, par l'évaporation au contact de l'air, il se forme de la magnésie caustique. Mais on y parvient en faisant fondre le sel dans une atmosphère de gaz acide chlorhydrique sec.

ALUMINIUM.

Eq^t=13,7. Symb.=Al.

L'aluminium ne se trouve pas à l'état isolé, dans la nature; mais uni à l'oxygène, il forme l'alumine, qui est la base des argiles.

La densité de l'aluminium =2,56. Il fond au rouge vif. Il peut être réduit en lames minces sous le laminoir et étiré en fils.

L'aluminium est inattaquable par les acides, excepté par l'acide chlorhydrique. Il n'est point attaqué par l'oxygène, même aux températures les plus élevées. Lorsqu'on le chauffe avec de l'azotate de potasse, ce sel se décompose, sans que le métal soit altéré.

Les alcalis agissent sur lui avec énergie et régénèrent de l'alumine qui se dissout; ce phénomène est accompagné d'un dégagement d'hydrogène. (V. *Métaux rares, Aluminium.*)

ALUMINE. — L'alumine (Al^2O^3) est extrêmement répandue dans

la nature; tantôt à l'état anhydre, cristallisée, elle forme certaines gemmes, telles que le corindon, le rubis, le saphir; tantôt, unie à l'eau, elle constitue le diaspore, la gibsite, etc. Elle se trouve encore à l'état de sulfates qui renferment ordinairement un excès de base (pierre de la Tolfa); à l'état de fluosilicate dans la topaze; mais tandis que ces diverses formes de l'alumine sont rares, on trouve partout cet oxyde associé et combiné avec la silice. C'est ainsi que l'argile est formée d'alumine, de silice et d'eau en proportions variables. L'alumine se trouve à l'état de silicate double avec les alcalis constituant les *feldspaths*, qui forment une portion considérable de la croûte terrestre. Il existe encore une très-grande quantité de minéraux aluminifères.

L'alumine chimiquement préparée peut se présenter soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté.

Dans le premier cas, elle forme une poudre légère, blanche, insipide, inodore, happant à la langue. Elle est très-hygrométrique, et peut, dans une atmosphère humide, absorber jusqu'à 15 pour 100 d'humidité. Sa densité = 4. Elle est inattaquable par presque tous les acides : l'acide sulfurique seul la dissout. L'alumine se combine aisément avec les alcalis, et joue vis-à-vis d'eux le rôle d'un acide, de manière à former des sels que l'on nomme *aluminates*. On l'obtient soit en décomposant par la chaleur l'alun ammoniacal, soit en calcinant l'alumine hydratée.

L'hydrate d'alumine se présente sous la forme d'une matière translucide et gélatineuse, facilement soluble dans les acides même dilués, légèrement soluble dans une eau chargée d'acide carbonique. On la prépare en précipitant par l'ammoniaque une solution d'alun, et lavant avec soin le précipité obtenu.

SULFATE D'ALUMINE. — Le sulfate d'alumine (Al^2O^3, $3SO^3$) cristallise en feuillets nacrés renfermant 18 équivalents d'eau. Il se dissout dans 2 parties d'eau. Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau et se change en une masse solide d'une densité = 2,74 et qui ne se dissout plus que lentement dans l'eau. Chauffé au rouge, il donne de l'acide sulfurique anhydre, de l'acide sulfureux et de l'oxygène, et laisse de l'alumine anhydre pour résidu. Le sulfate d'alumine forme avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque des sels doubles appelés *aluns* d'une très-grande importance.

On prépare le sulfate d'alumine en traitant les argiles par l'acide sulfurique. (V. *Aluns et couperoses.*)

On l'emploie en teinture, où il remplace l'alun avec avantage.

ALUNS. — Certains sulfates à base de protoxyde peuvent, en se

combinant avec les sulfates à base de sesquioxyde, former une classe de sulfates doubles représentés par la formule générale :

$$(MO, SO^3), (M^2O^3, 3SO^3)$$

dont l'alun proprement dit $(KO, SO^3), (Al^2O^3, 3SO^3)$ est le type. Le sulfate d'alumine forme aussi des aluns de potasse, de soude et d'ammoniaque ; le sulfate de potasse et ceux de soude et d'ammoniaque forment chacun des aluns d'alumine, de fer, de chrome, etc.

C'est ainsi que l'on a les aluns suivants :

Alun d'alumine et de potasse	$= KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$.
Alun d'alumine et de soude	$= NaO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$.
Alun d'alumine et d'ammoniaque	$= AzH^4O,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$.
Alun de fer et de potasse	$= KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3$.
Alun de fer et de soude	$= NaO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3$.
Alun de fer et d'ammoniaque	$= AzH^4O,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3$.

En remplaçant le fer ou l'aluminium par le chrome, on a de même les aluns de chrome.

Les aluns cristallisent tous en cubes ou en octaèdres. Ils contiennent tous 24 équivalents d'eau.

Les deux aluns les plus importants sont ceux d'alumine à base de potasse et d'ammoniaque.

ALUN DE POTASSE.— Le sulfate double d'alumine et de potasse, appelé vulgairement *alun* $(Al^2O^3, 3SO^3, KO, SO^3)$, est un sel blanc cristallisé avec 24 équivalents d'eau en octaèdres réguliers ou en cubes transparents d'une saveur astringente et sucrée, d'une densité $= 1,75$. Il s'effleurit faiblement à l'air. Sous l'influence de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation en un liquide qui se solidifie en masses transparentes connues sous le nom d'*alun de roche*. Si l'on élève la température, il se déshydrate et forme une masse spongieuse et très-lentement soluble, qu'on appelle l'*alun calciné*. Au rouge, il se décompose en acide sulfureux, oxygène, alumine et sulfate de potasse. Enfin, au rouge blanc, il ne reste que de l'aluminate de potasse. 100 parties d'eau dissolvent 3 parties d'alun à 0° et 90 parties à 70°. L'alun est presque insoluble dans une solution de sulfate d'alumine concentré. Il dissout l'alumine et forme alors un sel basique. L'alun cubique n'est autre chose que de l'alun ordinaire renfermant une petite quantité de sel basique. Il se dissout dans l'eau, mais vers 50° le sel basique se précipite. La présence de celui-ci dans l'alun est une garantie de l'absence du fer.

ALUN D'AMMONIAQUE.—L'alun d'ammoniaque cristallise avec 24 équivalents d'eau (non compris l'équivalent d'eau basique du sel ammoniacal) en octaèdres réguliers; leur densité = 1,626. Soumis à la calcination, il laisse un résidu d'alumine.

Ce sel remplace l'alun de potasse dans le plus grand nombre de ses applications.

ALUN DE SOUDE.—L'alun de soude est un sel peu employé. Il est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Il existe aussi des aluns de lithine et de magnésie.

AZOTATE D'ALUMINE.—C'est un sel (Al^2O^3, $3AzO^5$) déliquescent, soluble dans l'alcool et facilement destructible par la chaleur.

CHLORURE D'ALUMINIUM. — Le chlorure d'aluminium (Al^2Cl^3) cristallise en lamelles translucides, tout à fait incolores quand elles sont pures; il est fusible, volatil au-dessous du rouge, légèrement fumant à l'air, par suite d'un dégagement faible d'acide chlorhydrique, et déliquescent. Il s'unit à l'eau avec dégagement de chaleur et forme alors un hydrate cristallisé en prismes hexagonaux (Al^2Cl^3, $12HO$). Par l'évaporation, la dissolution aqueuse de ce sel dégage de l'acide chlorhydrique et laisse de l'alumine. Ce chlorure est très-soluble dans l'alcool. En le chauffant avec du potassium ou du sodium, on met en liberté l'aluminium qu'il renferme. C'est sur cette réaction qu'est basée la fabrication industrielle de l'aluminium.

On prépare le chlorure d'aluminium en traitant par du chlore sec, à la chaleur rouge, un mélange intime d'alumine et de charbon en poudre.

MANGANÈSE.

Eq^t = 27,6. Symb. = Mn.

Ce métal n'existe pas isolé dans la nature, mais on l'y trouve souvent à l'état d'oxydes (pyrolusite, braunite et hausmanite).

Il était très-difficile, il y a peu de temps encore, d'obtenir du manganèse métallique. On le préparait alors en réduisant l'oxyde par le charbon à une température très-élevée. Mais M. Brunner l'a obtenu en quantités relativement considérables en faisant réagir le sodium sur le chlorure de manganèse. Le métal ainsi obtenu est fixe, réfractaire, d'une extrême dureté; sa densité égale 7,05.

A la température ordinaire, il ne subit aucune altération; chauffé au contact de l'air, il s'oxyde très-rapidement. Il s'unit en plusieurs proportions avec l'oxygène et donne naissance à

divers composés, dont le plus important est le peroxyde (MnO^2). Le protoxyde (MnO) s'unit avec les acides et forme ainsi des sels neutres, pour la plupart solubles dans l'eau. Il existe encore deux oxydes, l'oxyde brun de manganèse (Mn^3O^4) et le sesquioxyde (Mn^2O^3). Enfin, le métal forme, avec une plus grande quantité d'oxygène, l'acide manganique (MnO^3) et l'acide permanganique (Mn^2O^7), qui peuvent s'unir avec les bases et former des sels très-fortement colorés.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE. — Ce corps (MnO) est très-instable et tend, par une absorption de l'oxygène de l'air, à passer à l'état de sesquioxyde. On l'obtient anhydre en réduisant le bioxyde de manganèse par l'hydrogène; il est alors sous forme d'une poudre d'une couleur verte. On le prépare à l'état hydraté en traitant un sel de manganèse au minimum par un alcali; dans ce cas il est blanc et gélatineux.

OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE.—Cet oxyde (Mn^3O^4) existe dans la nature et porte alors le nom d'*hausmanite*. C'est le plus fixe de tous les oxydes de manganèse. Sa densité $=4,722$. Traité par les acides, il donne un mélange de sel de protoxyde et de sel de sesquioxyde. On obtient l'oxyde rouge en calcinant le bioxyde de manganèse.

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.—Ce corps (Mn^2O^3) est brun noirâtre; sa densité $=4,81$. Il se dissout dans les acides sans altération.

BIOXYDE DE MANGANÈSE.—Le bioxyde de manganèse (MnO^2) est le plus commun des minerais de ce métal. Il se trouve dans la nature sous forme de prismes allongés présentant un éclat métalloïde et une couleur gris d'acier. Ces cristaux sont anhydres et ont une densité $=4,48$. Pour l'avoir à l'état d'hydrate, on décompose par l'eau chaude le manganate de potasse. Le bioxyde de manganèse naturel est toujours impur. On l'obtient exempt de matières étrangères en calcinant, à une très-douce température, le nitrate de manganèse pur.

ACIDE MANGANIQUE. — Cet acide (MnO^3) n'a pu jusqu'ici être obtenu à l'état de liberté; il se décompose aussitôt qu'on veut l'isoler. Le sel qu'il forme avec la potasse (manganate de potasse) est assez stable. On l'obtient en calcinant du bioxyde de manganèse avec de la potasse et un peu de nitre. Le résidu de la calcination traité par l'eau donne une liqueur verte qui, évaporée dans le vide, laisse déposer des aiguilles vertes de manganate de potasse (KO,MnO^3.)

ACIDE PERMANGANIQUE.—Ce corps (Mn^2O^7) quoique très-instable,

a pu être isolé. Il forme avec les alcalis des sels colorés en violet, dont le plus important est le permanganate de potasse. Ce sel se présente sous la forme de cristaux brun-violet très-foncés, solubles dans 16 parties d'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Leur dissolution est violette.

On prépare le permanganate de potasse en traitant une dissolution de manganate de cette base par l'eau chaude. Il se forme alors du permanganate, tandis qu'il se précipite du bioxyde de manganèse. On filtre la liqueur sur l'amianthe ou sur le verre pilé. La dissolution, évaporée à une douce chaleur ou mieux dans le vide, laisse déposer des cristaux.

SULFATE DE MANGANÈSE (MnO, SO^3). — C'est un sel légèrement rosé, très-soluble dans l'eau et se déposant par refroidissement en cristaux hydratés. Il se décompose par la chaleur en oxyde rouge de manganèse et en acides sulfureux et sulfurique.

CHLORURE DE MANGANÈSE ($MnCl$). — Ce sel cristallise en tables quadrilatères, à 6 équivalents d'eau, rosées, très-solubles dans l'eau et même déliquescentes. Il est soluble dans l'alcool et peut même se combiner avec lui. On l'obtient anhydre et pur en desséchant le chlorure hydraté et fondant le résidu dans une atmosphère d'acide chlorhydrique.

GLUCINIUM.

Eq^t = 4,6. Symb. = Gl.

On obtient le glucinium en traitant le chlorure de ce métal par le potassium. Le glucinium se sépare sous la forme d'une poudre grise, terne, mais susceptible d'acquérir l'éclat métallique par le frottement. Il ne s'oxyde pas au contact de l'air et ne décompose pas l'eau à 100°.

GLUCINE.—La glucine (GlO) est très-rare. On la retire de l'émeraude de Limoges, en traitant cette matière par la potasse caustique. Elle a une grande analogie avec l'alumine. Sa densité = 2,9. Elle forme avec les acides des sels bien définis.

ZIRCONIUM.

Eq^t = 22,4. Symb. = Zr.

Les composés naturels de ce corps sont fort rares. Le plus répandu, le *zircon*, est un silicate d'oxyde de zirconium. On connaît aussi un titanate et un tantalate de zircone.

Ce métal se présente sous la forme d'une poudre grise, douée d'un éclat métallique. Il s'unit à l'oxygène et donne naissance à

un oxyde capable de s'unir aux acides pour former des sels bien définis.

L'extraction de ce métal est assez simple. On traite le fluorure double de zirconium et de potassium par le potassium et on active la décomposition par une élévation de température.

Le zircon a quelques applications dans la joaillerie, qui l'emploie comme pierre précieuse.

YTTRIUM.

Ce métal est à peine connu et sans application.

THORIUM.

Eq[t] = 59,5. Symb. = Th.

Ce métal se prépare en faisant agir le potassium sur du chlorure ou du fluorure double de thorium et de potassium. Il se présente sous la forme d'une poudre gris-noir, prenant l'aspect métallique sous le brunissoir. En se combinant avec l'oxygène, il forme un oxyde, la thorine, qui peut donner avec les acides des sels bien définis.

CÉRIUM.

Eq[t] = 47. Symb. = Ce.

Les composés naturels de ce corps sont très-rares. Le plus abondant est le silicate ou *cérite*. On obtient le cérium en traitant le chlorure de ce métal par le potassium ou le sodium. C'est une poudre grise, très-réfractaire et fixe, prenant l'éclat métallique sous le pilon.

L'oxyde de cérium se combine avec tous les acides.

LANTANE.

Eq[t]=47. Symb. La.

On prépare le lantane en dissolvant l'oxyde de ce métal dans l'acide chlorhydrique et décomposant le chlorure formé par le potassium ou le sodium avec le concours de la chaleur. Le métal ainsi obtenu est très-divisé et se présente sous la forme d'une poudre grise, fixe et réfractaire.

DIDYME.

Ce métal se rencontre toujours dans la nature associé avec le cérium et le lantane, auxquels il ressemble par ses propriétés. Il est comme eux fort peu connu. Le mode d'extraction est le même.

FER.

Eq^{t} = 28. Symb. Fe.

Le fer est le plus important des métaux connus. On le trouve rarement à l'état natif, mais ses minerais sont excessivement nombreux dans la nature. On le rencontre sous forme de sesquioxyde anhydre, de sesquioxyde hydraté, de protoxyde combiné à l'alumine et à la silice, de carbonate, de phosphate, de sulfate, de chlorure, de silicate, de titanate, d'arséniate, de sulfure, de bisulfure, etc. Ces deux derniers composés sont accompagnés le plus souvent de pyrites cuivreuses et de pyrites arsenicales. De tous ces minerais, deux seulement sont employés à la fabrication du fer; ce sont : le carbonate et les oxydes. (V. *Métaux communs, Fer.*)

Le fer affecte dans le commerce trois états différents, qui sont : le fer, l'acier, la fonte.

Le fer pur possède un vif éclat métallique et une couleur blanche. Il cristallise dans le système cubique, a pour densité 7,78, et fond à 1500° du thermomètre à air. Il occupe le huitième rang pour la malléabilité et le quatrième pour la ductilité. C'est le métal le plus tenace; un fil de 2^{mm} de diamètre ne se rompt que sous un poids de 249^{k},659. Il se laisse rayer par le verre. Il est éminemment magnétique; mais, chauffé au rouge, il perd cette propriété.

Le fer battu et étiré en tout sens présente une texture à petits grains brillants; lorsque le métal est étiré en barres, cette texture devient fibreuse.

Il peut se conserver indéfiniment dans l'air sec, et est, au contraire, vivement altéré par l'air humide. Dans ce cas, sa surface se couvre de rouille (sesquioxyde) et l'oxydation va se propageant de plus en plus dans l'intérieur de la masse. Au rouge, le fer décompose la vapeur d'eau et se transforme en un oxyde qui porte le nom d'*oxyde magnétique*, tandis que du gaz hydrogène se dégage. Il est attaqué avec beaucoup d'énergie par l'acide azotique. L'acide sulfurique étendu l'oxyde avec décomposition de l'eau. Lorsque l'acide est concentré, il donne naissance à du sulfate de fer et à de l'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique attaque le fer avec dégagement d'hydrogène et formation de protochlorure. L'acide carbonique, avec le concours de l'eau, transforme le fer en carbonate avec dégagement d'hydrogène.

En s'unissant avec l'oxygène, le fer donne naissance à plusieurs composés : 1° le protoxyde (FeO), base énergique qui sature les

acides les plus forts; 2° l'oxyde magnétique ($Fe^3O^4 = FeO, Fe^2O^3$); 3° le sesquioxyde (Fe^2O^3), qui forme des sels avec les acides; 4° l'oxyde des battitures ($4FeO, Fe^2O^3$ et $6FeO, Fe^2O^3$); 5° l'acide ferrique (FeO^3), qui forme des sels en se combinant avec les bases. Le fer s'unit avec les métalloïdes. Il forme des alliages avec presque tous les métaux.

On appelle acier le fer contenant une petite quantité de charbon dans sa masse; le carbone ainsi combiné au métal lui donne certaines propriétés spéciales qu'on développe par la *trempe*, opération qui consiste à le refroidir brusquement après l'avoir porté au rouge, et qui n'a aucune action sur le fer pur. Il devient alors dur, sonore et cassant. L'acier est brillant, susceptible de recevoir un beau poli. Il possède une texture fine, à grains égaux et serrés. Il est très-ductile, très-malléable, mais il perd ces deux propriétés par la trempe. Les colorations que l'on observe à la surface de l'acier trempé sont dues à l'oxydation d'une couche excessivement mince du métal. L'acier fond à 1400°. Sa densité égale 7,738; après la trempe, elle devient 7,704. Les propriétés chimiques de l'acier sont les mêmes que celles du fer. Le gaz qui se dégage quand on l'attaque par un acide exhale une odeur fétide, due à la formation d'un carbure d'hydrogène et de phosphures d'hydrogène.

On distingue trois sortes de fontes : la fonte *grise*, la fonte *blanche* et la fonte *noire*. Les fontes contiennent des quantités assez notables de charbon, de phosphore et de silicium. La fonte noire se casse très-facilement et présente une texture à gros grains, au milieu desquels on remarque des paillettes de graphite. La fonte grise possède une cassure grenue. Sa densité $= 6,92$. Elle se laisse couper et limer facilement. Elle fond à 1200°. Par la trempe, elle se transforme en fonte blanche. Cette dernière présente un éclat métallique et une couleur analogue à celle de l'argent. Sa densité varie entre 7,43 et 7,80. Elle ne se laisse pas entamer par la lime et fond entre 1050° et 1100°.

PROTOXYDE DE FER (FeO). — Il est pour ainsi dire inconnu, car sa tendance à l'oxydation est si grande qu'à peine isolé il absorbe de l'oxygène, et passe à l'état d'oxyde supérieur. C'est une base énergique qui sature bien les acides, et donne avec eux des sels parfaitement définis.

SESQUIOXYDE DE FER.—Le sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) se trouve en très-grande quantité dans la nature. A l'état anhydre, il forme de beaux cristaux rhomboédriques brillants et d'une teinte presque

noire. Il porte en minéralogie le nom de *fer oligiste*. Quelquefois on rencontre dans la nature le sesquioxyde de fer sous forme de masses rouges. Cette espèce est désignée en minéralogie par le nom d'*hématite rouge* ou *sanguine*.

On l'obtient artificiellement en calcinant le sulfate de fer. Il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, et il reste du peroxyde de fer, sous la forme d'une poudre rouge, que l'on désigne généralement sous les noms de *colcothar*, de *rouge d'Angleterre* et de *rouge à polir*.

OXYDE MAGNÉTIQUE. — L'oxyde magnétique (Fe^3O^4) présente un assez grand intérêt; c'est lui qu'on désigne vulgairement sous le nom d'*aimant*. On le rencontre dans la nature sous forme de cristaux octaédriques réguliers. On l'obtient aussi dans les laboratoires, en décomposant la vapeur d'eau par le fer chauffé au rouge. L'oxyde magnétique est le meilleur des minerais employés dans l'extraction du fer.

ACIDE FERRIQUE.—L'acide ferrique (FeO^3) est le composé le plus oxygéné du fer; il est aussi le plus instable.

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER. — Les cristaux de ce sel ont la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Ils sont solubles dans une fois et demie leur poids d'eau froide, et dans le tiers de leur poids d'eau bouillante. Ils sont représentés par la formule $FeO, SO^3, 7HO$.

A 100°, ce sel abandonne 6 équivalents d'eau; il ne perd le dernier qu'à 300°. Au rouge, il se décompose en sesquioxyde de fer, acide sulfureux et acide sulfurique anhydre.—Exposé à l'air, le sulfate de fer, soit sec, soit en dissolution, donne bientôt une poudre d'aspect ocreux, qui est un sous-sulfate de sesquioxyde $(Fe^2O^3)^2, SO^3$. — On le prépare dans les laboratoires, en attaquant le fer ordinaire par l'acide sulfurique étendu :

$$Fe + SO^3, HO = FeO, SO^3 + H.$$

On prépare ce sel en grand au moyen des pyrites, qui, abandonnées à l'air, s'oxydent et passent à l'état de sulfate, que l'on enlève par des lavages. Par l'évaporation des eaux qui en proviennent on obtient le sulfate de fer cristallisé. (V. *Aluns et couperose.*)

SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE ET DE SESQUIOXYDE DE FER. — Ce sel est bleu et correspond au bleu de Prusse. Pour l'obtenir, on fait une solution renfermant 3 équivalents de sulfate de protoxyde de fer pour 2 équivalents de sulfate de sesquioxyde. En mêlant, à froid, une grande quantité d'acide sulfurique concentré

exempt de vapeurs nitreuses à cette solution, le liquide, si l'on a pris garde de ne pas élever la température, se prend en une masse bleue, très-instable, dont la formule est ($Fe^7O^9, 9SO^3$).

SULFATE DE PEROXYDE DE FER. — Ce sel a pour formule (Fe^2O^3) $3SO^3$, 9HO. Il se présente sous forme d'une poudre jaunâtre, soluble dans l'eau, se décomposant, par l'action de la chaleur, en acide sulfurique anhydre et peroxyde de fer. Il peut s'unir avec les sulfates alcalins pour former des aluns.

On prépare le plus souvent ce sel en suroxydant, par l'acide nitrique ou le chlore, une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. Il se trouve à l'état naturel au Chili, mais en petites quantités.

SULFURES DE FER.—Le fer, en se combinant avec le soufre, donne naissance à un grand nombre de composés dont les plus importants sont le protosulfure (FeS) et les pyrites (FeS^2, pyrite martiale; Fe^7S^8, pyrite magnétique). Le premier se prépare dans les laboratoires en calcinant 2 parties de fer et 1 de soufre. Il sert à la préparation de l'hydrogène sulfuré.

CHLORURES DE FER. — Le protochlorure (FeCl) s'obtient en traitant le fer par l'acide chlorhydrique étendu, et faisant cristalliser la liqueur. Les cristaux ont la formule FeCl + 6HO. On l'obtient à l'état anhydre en faisant passer du chlore sec sur un grand excès de fer légèrement chauffé : il se sublime alors en paillettes d'un blanc jaunâtre. —Le sesquichlorure (Fe^2Cl^3) se prépare en chauffant au rouge sombre du fer dans un courant assez rapide de gaz chlore : le produit se volatilise sous forme de paillettes fortement colorées.

CYANURES DE FER. — Le fer forme avec le cyanogène diverses combinaisons importantes. Si l'on traite à l'abri de l'air une dissolution de protosulfate de fer par du cyanure de potassium, on obtient un précipité blanc de protocyanure de fer (FeCy); c'est ce composé qui, uni aux cyanures alcalins, constitue les cyanures doubles de fer ou prussiates.

CYANURES DOUBLES DE FER OU PRUSSIATES.— Le plus important de ces corps est le cyanoferrure de potassium, connu vulgairement sous le nom de prussiate jaune de potasse. Il se trouve dans le commerce sous forme de beaux cristaux jaunes, dont la composition est représentée par la formule

2KCy, FeCy, 3HO.

Cette substance donne avec presque toutes les dissolutions métalliques des précipités remarquables par leurs couleurs.

Quand on traite une dissolution de sesquioxyde de fer par du cyanure jaune, on obtient un précipité bleu connu dans les arts sous le nom de bleu de Prusse, et qui a pour formule

$$3(FeCy)\ 2(Fe^2Cy)^3 + 9HO.$$

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de prussiate jaune, jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus les sels de peroxyde de fer, on obtient une liqueur qui, par l'évaporation, laisse déposer de beaux cristaux rouges, représentés par la formule

$$3KCy + Fe^2Cy^3.$$

Ce sel, désigné sous le nom de ferricyanure de potassium, précipite en bleu les sels de protoxyde de fer, en donnant un composé de même couleur que le bleu de Prusse, mais qui ne possède pas la même composition en centièmes que celui-ci, et peut être représenté par la formule

$$3FeCy + Fe^2Cy^3.$$

Les cyanures de fer se combinent également au cyanure de sodium, etc.

NICKEL.

Eq^t = 29,6. Symb. = Ni.

En 1751, Cronstedt découvrit ce métal en analysant un de ses minerais, le kupfernickel. Il fut principalement étudié par Bergmann, Richter et Proust. Le nickel ne se trouve pas dans la nature en très-grande quantité. Le minerai le plus répandu est le kupfernickel (arséniure de nickel).

Ce métal est d'un blanc un peu grisâtre, à cassure fibreuse. Il entre en fusion un peu après la fonte et avant le fer doux. Il peut, comme ce dernier, se combiner avec le carbone et donner naissance à un carbure de nickel plus fusible que le métal lui-même. La densité du nickel forgé = 8,38; quand il est fondu, elle égale 8,27. Il occupe le dernier rang pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité. Sa ténacité n'est pas très-grande : un fil de 2^{mm} de diamètre se rompt sous un poids de 47 kilogr. Il se laisse rayer par le verre. C'est, après le manganèse, le plus dur de tous les métaux. Il est magnétique, mais perd cette propriété quand on le chauffe à 250°.

L'air ne l'altère pas dans les conditions ordinaires, mais l'oxyde à une température élevée. On extrait le nickel soit du minerai dont nous avons parlé, le kupfernickel, soit du speiss, résidu laissé par la fabrication d'une couleur bleue connue sous

le nom de smalt (V. *Couleurs*); ce résidu, très-fusible, renferme 50 pour 100 de nickel.

Pour cela on pulvérise le speiss ou le kupfernickel; on le grille avec de la litharge, qu'on ajoute pour faciliter l'oxydation des métaux étrangers et celle de l'arsenic. Le résidu est pulvérisé et calciné avec du soufre et du carbonate de potasse. Il se forme du sulfure d'arsenic qui se dissout dans le sulfure de potassium, et du sulfate de potasse; on enlève ces corps par des lavages qui laissent le nickel métallique et dépourvu d'arsenic.

Ce métal sert à la préparation de l'argentan ou maillechort, alliage de zinc, de cuivre et de nickel. (V. *Métaux alliés.*)

OXYDES DE NICKEL. — Le nickel forme avec l'oxygène deux oxydes, le protoxyde, NiO, et le sesquioxyde, Ni^2O^3. On obtient le protoxyde en précipitant une dissolution de nickel par un alcali. Il se forme un précipité vert-pomme de protoxyde hydraté, qui, calciné en vase clos, laisse une poudre grise d'oxyde anhydre. Le sesquioxyde s'obtient en faisant passer du chlore dans l'eau tenant en suspension du protoxyde récemment précipité. Celui-ci se transforme ainsi en une poudre noire, qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. Les oxydes de nickel donnent des sels qui sont verts quand ils sont hydratés, et qui presque toujours deviennent jaunes en perdant leur eau d'hydratation.

CHLORURE DE NICKEL.—Le chlorure de nickel ($NiCl$) s'obtient à l'état hydraté en dissolvant l'oxyde de nickel dans l'acide chlorhydrique. On peut le préparer anhydre en traitant au rouge la mousse de nickel (*nickel très-divisé*) par un courant de chlore; il se sublime alors sous forme de paillettes à reflets dorés.

COBALT.

Eq' = 29,5. Symb. = Co.

Le cobalt fut isolé, en 1733, par Brandt. Depuis longtemps déjà l'oxyde de ce métal était employé à la coloration des verres.

Il est peu abondant dans la nature; celui de ses minerais qu'on rencontre le plus fréquemment est l'arséniosulfure ou cobalt gris.

Le cobalt possède, quand il est parfaitement pur, la blancheur de l'argent. Il a une cassure à grains très-fins et peut prendre un poli assez brillant. Il fond à 2200° environ. Il est fixe, se laisse rayer par le verre et est très-magnétique. Sa densité = 8,51.

Il peut être conservé sans altération dans l'air et dans l'eau à la température ordinaire. A une chaleur assez élevée il s'oxyde

rapidement. Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

Il forme des alliages avec le zinc, l'étain, le fer, ainsi qu'avec le nickel, le cuivre, le mercure et l'or.

On obtient le cobalt en faisant fondre son arséniosulfure avec du soufre et du carbonate de potasse. Il se forme du sulfure d'arsenic, qui se dissout dans le sulfure de potassium. On enlève ce composé par des lavages; il reste du sulfure de cobalt, que l'on fond avec du carbone et du sulfate de potasse. On grille le tout; on dissout le résidu de ce traitement dans un acide (sulfurique ou chlorhydrique) et l'on précipite l'oxyde de cobalt que l'on réduit par le charbon à une température élevée, ou par l'hydrogène, au moyen d'une chaleur peu considérable.

PROTOXYDE DE COBALT.—Le protoxyde (CoO) s'obtient en versant de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel de cobalt. Ce précipité est d'un bleu lilas. Dans ce cas, il est hydraté. Pour l'avoir anhydre, on calcine en vase clos le carbonate de cobalt. Il se présente alors avec une couleur gris foncé.

Le protoxyde est une base énergique qui donne avec les acides des sels bien définis, toujours colorés en rouge, et pour la plupart déliquescents.

SESQUIOXYDE DE COBALT. — Le sesquioxyde (Co^2O^3) se prépare au moyen du protoxyde. Il suffit pour l'obtenir de faire passer un courant de chlore dans l'eau renfermant du protoxyde en suspension.

CHLORURE DE COBALT.—Le chlorure de cobalt (CoCl) s'obtient en traitant l'oxyde de cobalt par l'acide chlorhydrique, ou en attaquant le métal par l'eau régale.

SULFATE DE COBALT. — Le sulfate de cobalt (CoO,SO^3) forme des cristaux rouges, semblables, par leur forme, à ceux du sulfate de fer, et contenant comme eux 7 équivalents d'eau. La dissolution est d'un beau rose.

BLEU THÉNARD.—On désigne sous ce nom le produit de la calcination d'un mélange d'une partie de phosphate de cobalt humide et de 8 parties d'alumine en gelée. Ce mélange calciné est d'un beau bleu. (V. *Couleurs.*)

Remarque.—Les sels de cobalt donnent des dissolutions rouge groseille, mais celles-ci présentent un phénomène remarquable, dont le protochlorure offre l'exemple le plus frappant. Elles peuvent, en effet, suivant l'état de concentration, affecter deux couleurs, le bleu et le rose. Ainsi, une solution concentrée de

protochlorure est bleue, mais par l'affusion de l'eau, elle devient rose. Ce phénomène a lieu aussi pour les chlorures solides, sous l'influence de la chaleur. A froid, ils sont roses; à chaud, ils sont bleus. C'est sur cette propriété que sont fondées les formules de certaines encres sympathiques.

CHROME.

Eq[t] = 26,3. Symb. = Cr.

Le chrome fut découvert, en 1797, par Vauquelin, dans le plomb rouge de Sibérie. Ce métal et ses composés ont été surtout étudiés par MM. Péligot et H. Rose.

Il n'est pas très-abondant dans la nature. Son principal minerai est le fer chromé; c'est de ce composé qu'on l'extrait.

Ce métal possède une couleur intermédiaire entre le blanc de l'étain et le gris de l'acier. Sa cassure présente un grain fin. Il a une texture fibreuse. Sa densité = 5,9. Il est encore plus difficilement fusible que le manganèse. Il n'est ni volatil, ni magnétique.

Pour obtenir ce métal on calcine fortement le sesquioxyde de chrome avec du charbon. Une réduction s'opère, et le chrome reste à l'état métallique. On l'obtient encore en faisant réagir le le potassium sur le sesquioxyde de chrome.

PROTOXYDE DE CHROME.—Le protoxyde de chrome (CrO) s'obtient en versant de la potasse dans une dissolution de protochlorure de chrome. Il se précipite une poudre brune, qui est du protoxyde hydraté, et qui se décompose presque aussitôt avec dégagement d'hydrogène et se transforme en oxyde Cr^3O^4.

SESQUIOXYDE DE CHROME.—Le sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3) se prépare de diverses façons. On l'obtient en traitant par l'ammoniaque le sesquichlorure de chrome; il est alors hydraté et se présente sous la forme d'un précipité gélatineux, gris verdâtre, très-soluble dans les acides. Chauffé à une chaleur peu élevée, il perd son eau et reste toujours soluble dans les acides; mais si l'on élève fortement la température, une vive incandescence se manifeste et l'oxyde devient presque insoluble dans les dissolvants.

ACIDE CHROMIQUE (CrO^3).—On prépare ce corps en traitant une dissolution de bichromate de potasse par l'acide sulfurique; par le refroidissement on obtient de belles aiguilles rouges d'acide chromique.

L'acide chromique est un corps très-oxydant; il réagit sur l'alcool avec une telle énergie qu'il l'enflamme. La chaleur dé-

compose l'acide chromique en oxygène et en sesquioxyde de chrome.

Cet acide se combine avec les bases pour donner des sels toujours colorés; les plus importants sont les chromates de potasse.

CHROMATE DE POTASSE NEUTRE (CrO^3, KO).—Le chromate neutre est jaune, anhydre, très-soluble dans l'eau. On le prépare en saturant à chaud une dissolution de bichromate par du carbonate de potasse, et faisant cristalliser.

BICHROMATE DE POTASSE ($2CrO^3$, KO).—Il se présente sous la forme de beaux cristaux rouges, inaltérables à l'air, assez solubles dans l'eau. Il fond à une température peu élevée. Par une chaleur plus considérable, il se décompose en chromate neutre, en oxygène et en sesquioxyde de chrome.

On prépare ce sel directement en calcinant le fer chromé avec du carbonate de potasse et un peu de nitre. On obtient ainsi une masse qu'on dissout dans l'eau, et qu'on traite par un excès d'acide acétique afin de précipiter la silice que renfermait le minerai et d'obtenir le chromate acide, moins soluble que le chromate neutre; ce sel est purifié par une seconde cristallisation.

SULFATE ET ALUN DE CHROME. — Les sels de sesquioxyde de chrome sont colorés en vert, en violet ou en rouge. Le sulfate (Cr^2O^3, $3SO^3$), peut former avec le sulfate de potasse un sel double, isomorphe avec le sulfate double de potasse et d'alumine, et que, par suite, on désigne sous le nom d'alun de chrome; sa formule est (KO, SO^3, Cr^2O^3, $3SO^3 + 24HO$).

On prépare cet alun en sursaturant par l'acide sulfurique une dissolution de bichromate de potasse, à laquelle on ajoute ensuite peu à peu de l'alcool; celui-ci réduit l'acide chromique, CrO^3, à l'état de sesquioxyde de chrome, Cr^2O^3, qui se combine alors avec l'acide sulfurique libre et le sulfate de potasse formé.

SULFURE DE CHROME.—Le soufre, en s'unissant au chrome, donne un sulfure correspondant au sesquioxyde, se présentant sous la forme de paillettes cristallines.

CHLORURES DE CHROME. — Le chrome forme deux chlorures correspondant, l'un au protoxyde, l'autre au sesquioxyde. Le protochlorure (CrCl) s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du sesquichlorure anhydre chauffé au rouge. C'est un corps blanc, donnant avec l'eau une dissolution bleue.

Le sesquichlorure de chrome (Cr^2Cl^3) se prépare en faisant passer du chlore sec sur un mélange de charbon et de sesquioxyde. Il est volatil et de couleur fleur de pêcher. Il est presque

insoluble dans l'eau, mais M. Péligot a fait voir qu'il suffisait d'ajouter à l'eau une minime quantité de protochlorure de chrome pour que le sesquichlorure pût ensuite s'y dissoudre aisément et en grandes quantités.

VANADIUM.

Eq^{t} = 68,5. Symb. = Va.

Le vanadium se trouve dans la nature à l'état de vanadiate de chaux, minerai d'ailleurs très-rare.

Ce métal est inattaquable par l'oxygène dans les conditions ordinaires. Chauffé dans l'air à une haute température, il brûle en donnant un oxyde d'une couleur bleu-indigo et d'un aspect cristallin.

On obtient le vanadium en traitant par le sodium l'acide vanadique, ou bien en traitant le chlorure de vanadium par un courant de gaz ammoniac sec, avec le concours de la chaleur.

ZINC.

Eq^{t} = 32,5. Symb. = Zn.

La calamine est connue de toute antiquité, mais le métal qu'elle renferme, le zinc, ne fut isolé, par Paracelse, que vers le milieu du XVIe siècle.

Les principaux minerais qui renferment ce métal sont le carbonate et le silicate (calamine), le sulfure (blende), etc.

Le zinc est blanc bleuâtre; il possède un éclat assez brillant quand il est récemment coupé. Cet éclat disparaît par son contact avec l'air qui le ternit en oxydant légèrement sa surface. Sa densité = 6,91. Quand il est fondu, elle = 6,86. Il fond à 412°, se volatilise au rouge. Il se laisse rayer par le verre et occupe le septième rang pour la ductilité et la malléabilité. Quand il est impur, il devient beaucoup moins malléable, et peut même devenir cassant à la température ordinaire. Chauffé à 100°, il reprend sa ductilité et peut être aisément laminé ou étiré en fils. Il perd cette propriété à 200° et devient alors tellement cassant qu'on peut le pulvériser. Un fil de 2^{mm} de diamètre se rompt sous un poids de 12 kilog.

Le zinc peut cristalliser. Sa texture est lamelleuse. C'est le plus électro-positif des métaux connus.

Quand il est parfaitement pur, il n'est que très-faiblement attaqué par les acides. Plus il contient d'impuretés, plus il se dissout aisément.

Il forme des alliages avec la plupart des métaux; le plus important est le laiton, alliage de cuivre et de zinc.

Lorsque l'on veut extraire le zinc de ses minerais, on réduit ceux-ci soit directement, quand il s'agit de calamine, soit après grillage, quand on traite de la blende, en les calcinant avec du charbon qui met le métal en liberté. (V. *Métaux communs.*)

Les usages du zinc employé à l'état métallique sont bien connus; parmi ses combinaisons, l'oxyde ou blanc de zinc est d'une application importante.

OXYDE DE ZINC.—Le zinc s'unit avec l'oxygène et forme avec lui un seul composé, ZnO, qui joue le rôle d'une base forte, et donne des sels isomorphes avec ceux de magnésie. On obtient ce composé directement en chauffant à une température élevée le zinc au contact de l'air. Le métal brûle et laisse déposer une matière blanche, légère, floconneuse, qu'on désignait autrefois sous les noms de *lana philosophica, nihil album*, *pompholix*. On peut aussi préparer l'oxyde de zinc en calcinant l'azotate de ce métal. Ainsi obtenu, il est pulvérulent, blanc et anhydre. Sous l'influence de la chaleur, il prend une teinte jaune qui disparaît par le refroidissement.

L'oxyde de zinc est employé en peinture pour remplacer la céruse. Un des avantages qu'il possède sur ce dernier corps est de ne pas noircir au contact des vapeurs sulfurées. (V. *Couleurs.*)

SULFATE DE ZINC.—Ce sel est blanc, transparent, très-soluble dans l'eau. Il est représenté par la formule $ZnO, SO^3 + 7HO$. A 100° il perd 6 équivalents d'eau ; à 240° il perd le dernier et devient anhydre. Soumis à une chaleur très-forte, il se décompose en oxyde de zinc, acide sulfureux et oxygène.

On l'obtient en attaquant le zinc par l'acide sulfurique étendu.

SULFURE DE ZINC. — Le zinc se combine directement avec le soufre, et donne naissance à un sulfure (ZnS) correspondant à l'oxyde par sa composition. Ce sulfure, qui se rencontre à l'état naturel, est employé sous le nom de *blende* à l'extraction du métal.

CHLORURE DE ZINC.—Le zinc est attaqué directement par le chlore. Il forme alors un chlorure (ZnCl) transparent, fusible, volatil, qui se dissout dans l'eau en produisant une élévation de température. On peut obtenir le chlorure hydraté en attaquant le zinc par l'acide chlorhydrique.

CADMIUM.

Eq' = 55,7. Symb. = Cd.

Le cadmium fut entrevu par Lhomeyer en 1817, et isolé en 1818

par Hermann qui le découvrit dans un échantillon d'oxyde de zinc de Silésie. C'est surtout à l'état de sulfure qu'on le rencontre dans la nature.

Le cadmium est blanc un peu bleuâtre. Il possède un éclat brillant, et peut prendre un beau poli. Il se laisse rayer par le carbonate de chaux, couper et limer avec facilité. Il fond à 360°, et par le refroidissement cristallise en octaèdres. Il distille à une température beaucoup moins élevée que le zinc. Sa densité après fusion $=8,604$; elle $=8,75$ pour le métal écroui.

Le cadmium est malléable et ductile ; on peut l'étirer en fils et le réduire en feuilles très-minces. Son aspect rappelle celui de l'étain. Comme ce dernier, il fait entendre un bruit particulier, quand on le plie. Il n'est pas oxydable dans les conditions ordinaires. Chauffé fortement au contact de l'air, il brûle avec un vif éclat, en donnant naissance à du protoxyde de cadmium. Ce métal est attaquable par les acides sulfurique, sulfureux, azotique, chlorhydrique et acétique. Les alcalis l'oxydent facilement à une température un peu élevée.

Pour extraire le cadmium de son minerai, on dissout celui-ci dans l'acide sulfurique ; on précipite le métal à l'état de sulfure, que l'on transforme, au moyen de l'acide chlorhydrique, en chlorure soluble ; on précipite ensuite le métal à l'état de carbonate ; on calcine celui-ci avec du charbon. La réduction a lieu, et à une température assez élevée pour que le métal distille.

OXYDE DE CADMIUM.—L'oxyde de cadmium (CdO) est blanc quand il est hydraté. On l'obtient sous cette forme en précipitant un sel de cadmium par la potasse.

A l'état anhydre il est coloré en jaune-brun ; il est fixe et infusible. On l'obtient en brûlant le métal dans l'air ou dans l'oxygène. Il se distingue de l'oxyde de zinc par la facilité avec laquelle il est réduit à l'état métallique par l'hydrogène.

SULFATE DE CADMIUM (CdO,SO^3).—Ce sel est incolore, transparent, très-soluble dans l'eau, cristallisé en gros prismes rectangulaires. Une température élevée le décompose en oxyde de cadmium, acide sulfureux et oxygène.

SULFURE DE CADMIUM (CdS). — Le sulfure de cadmium possède une belle couleur jaune. Il est pulvérulent, insipide, insoluble, fixe. Il fond au rouge et cristallise par le refroidissement. On le rencontre à l'état naturel, sous forme de prismes hexagones d'un jaune clair, d'une densité $= 4,82$. Le sulfure de cadmium artificiel est employé dans les arts. (V. *Couleurs*.)

CHLORURE DE CADMIUM (CdCl). — Ce sel est blanc, cristallisé en prismes rectangulaires à quatre pans solubles dans l'eau. On l'obtient en dissolvant le cadmium dans l'acide chlorhydrique. Il a, dans ces dernières années, de même que l'iodure correspondant, été utilisé par la photographie.

URANIUM.

Eq'=60. Symb.=U.

En 1789, Klaproth découvrit dans la pechblende et dans l'uranite d'Autun un oxyde particulier, dont le métal fut isolé beaucoup plus tard et étudié par MM. Péligot et Ébelmen.

L'uranium se présente sous la forme d'une poudre noire, et quelquefois, mais rarement en lames argentines, agglomérées en masses fibreuses. Il est inattaquable par les agents extérieurs dans les conditions ordinaires. Chauffé fortement au contact de l'air, il prend feu et se transforme en oxyde. Il se dissout dans les acides étendus, avec dégagement d'hydrogène.

Pour extraire ce métal de ses minerais, on les traite par l'eau régale; le chlorure ainsi produit est traité à chaud par le sodium. La réaction est tellement vive qu'il y a toujours projection d'une partie de la matière.

OXYDE D'URANIUM (U^2O^3). — C'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, qu'on prépare en calcinant l'azotate d'urane à une chaleur peu élevée. Ce sesquioxyde se comporte vis-à-vis des acides comme un protoxyde. Cette particularité a porté M. Péligot à le considérer comme le protoxyde d'un radical particulier, U^2O^2, l'uranyle; il devient alors $U^2O^2,O{=}U^2O^3$. Cet oxyde est employé pour obtenir certains verres jaunes (dichroïques).

TUNGSTÈNE.

Eq'=92. Symb.=W.

Ce métal se trouve dans la nature à l'état d'acide tungstique. Le wolfram peut être considéré comme un mélange de tungstate de fer et de manganèse.

Le tungstène se présente sous la forme d'une poudre grise, d'un aspect métallique peu prononcé. Il ne fond pas, ne s'agrége même pas au feu de forge le plus violent. C'est seulement sous l'influence d'une pile de 200 éléments qu'il peut entrer en fusion. Sa densité égale 17,6.

Il forme avec l'oxygène trois oxydes, dont le plus important est l'acide tungstique, WO^3, qui s'unit aux bases et forme des sels neutres parfaitement définis.

On obtient ce métal parfaitement pur en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène, avec le concours d'une température élevée.

MOLYBDÈNE.

Eq^t=46. Symb.=Mo.

Schèele, en 1778, découvrit l'acide molybdique, et le métal fut isolé quatre ans plus tard par Hielm.

On le trouve dans la nature à l'état d'acide molybdique (MoO^3), et de sulfure de molybdène. Ces deux composés sont assez rares.

On obtient le molybdène pur en réduisant par l'hydrogène l'acide molybdique sous l'influence d'une température très-élevée. Le métal obtenu est blanc d'argent, et possède un éclat métallique assez prononcé. Sa densité = 8,165. Il est très-difficilement fusible.

Le molybdène et ses composés n'ont pas d'applications.

TANTALE.

Eq^t=183,8. Symb.=Ta.

Le tantale fut découvert en 1801 dans un minérai d'Amérique par Hatchett, qui lui donna le nom de colombium, et en 1802 par Ekeberg, qui l'appela tantale, nom que ce métal a conservé.

On le trouve dans la nature à l'état d'acide tantalique (TaO^3), en combinaison avec les oxydes métalliques.

On obtient ce métal en traitant par le potassium le fluorure double de potassium et de tantale.

Il se présente sous la forme d'une poudre noire d'un faible éclat métallique.

TITANE.

Eq^t=25,2. Symb.=Ti.

L'oxyde de ce métal fut découvert en 1791 par Grégori. En 1794, Klaproth le rencontra dans le rutile et put alors étudier ses propriétés.

Le titane peut se présenter à l'état cristallisé; ses cristaux ont la forme cubique. Sa densité =5,3. Il est brillant, fond à peine à la chaleur la plus intense et est très-bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Il s'unit avec l'oxygène, et forme l'acide titanique (TiO^2) et deux autres composés. Il possède pour l'azote une affinité remarquable qui n'appartient qu'à ce métal et au bore.

Pour isoler ce métal, on expose à une température très-élevée

un mélange de rutile, de soufre, de charbon et de carbonate de soude; il se fait une réduction. On lessive la masse, et après plusieurs lavages, on a le titane métallique.

ÉTAIN.

Eq^t = 58,8. Symb. = Sn.

La connaissance de ce métal remonte aux temps les plus reculés. Les Phéniciens l'exportaient d'Espagne et d'Angleterre. Il a été étudié principalement par Proust et Berzélius.

C'est seulement à l'état d'oxyde qu'on le rencontre dans la nature.

L'étain présente un aspect blanc jaunâtre, et un éclat assez vif. Il fond à 230° et distille à une température très-élevée. Sa densité = 7,293. Il peut être rayé par le carbonate de chaux. Il cristallise avec facilité par voie de fusion sous la forme de prismes à huit faces. Quand on le plie, il fait entendre un petit bruit appelé *cri de l'étain*, qui est dû à la rupture de petits cristaux.

Il décompose l'eau au rouge, et se transforme en acide stannique (SnO^2) tandis qu'il se dégage de l'hydrogène. L'acide azotique l'attaque avec une grande énergie en donnant naissance à l'acide métastannique (Sn^5O^{10},10HO). L'acide chlorhydrique froid l'attaque lentement; à chaud, la réaction devient très-vive. A la température ordinaire, l'acide sulfurique agit à peine sur l'étain; cet acide concentré l'attaque vivement à chaud et forme de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux. L'étain décompose l'eau en présence des alcalis fixes. Il se forme alors un sel dans lequel le bioxyde d'étain joue le rôle d'acide.

L'oxygène forme avec l'étain un protoxyde, SnO, et un bioxyde, SnO^2, susceptibles de s'unir aux bases et de former des sels.

Pour extraire l'étain de son minerai, après avoir débarrassé celui-ci de sa gangue, on le réduit par le charbon dans des fourneaux de construction spéciale. (V. *Métaux communs*.)

PROTOXYDE D'ÉTAIN.—Le protoxyde, SnO, s'obtient en traitant le protochlorure d'étain par le carbonate d'ammoniaque. On obtient ainsi un précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain. Cet hydrate est très-instable : en faisant bouillir la liqueur au sein de laquelle il s'est formé, on obtient une poudre gris-noir de protoxyde anhydre. Chauffé au contact de l'air, le protoxyde d'étain s'enflamme et se transforme en bioxyde.

BIOXYDE D'ÉTAIN.— Le bioxyde d'étain, SnO^2, affecte deux modi-

fications isomériques, bien distinctes par leurs propriétés chimiques. L'un de ces composés est l'acide métastannique, et l'autre l'acide stannique proprement dit.

L'acide métastannique, Sn^5O^{10}, s'obtient en traitant l'étain par l'acide azotique. Dans ces circonstances, l'étain se transforme en une poudre blanche d'oxyde hydraté qui, par la calcination, devient jaune et constitue alors l'oxyde d'étain anhydre.

L'acide stannique proprement dit (SnO^2) s'obtient en traitant du perchlorure d'étain par l'eau, ou en décomposant du stannate de potasse par un acide. Il se dissout facilement dans les alcalis et donne alors des sels cristallisables.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN (SnS).—Le soufre forme avec l'étain deux composés correspondants au protoxyde et au bioxyde d'étain. Le protosulfure (SnS) s'obtient en calcinant de la limaille d'étain avec de la fleur de soufre. Pour l'avoir hydraté, on précipite le protochlorure par l'acide sulfhydrique.

BISULFURE D'ÉTAIN (SnS^2).— Le perchlorure d'étain, traité par le gaz hydrogène sulfuré, donne un précipité jaune de bisulfure d'étain hydraté. Pour préparer ce corps à l'état anhydre, on opére ainsi qu'il suit : on fait un amalgame de 6 parties de mercure et de 12 d'étain, on le réduit en poudre fine, et on y ajoute 7 parties de fleur de soufre et 6 parties de sel ammoniac en poudre fine. On chauffe le tout au rouge sombre ; il reste au fond du vase une masse jaune, brillante, de bisulfure d'étain cristallisé. Ce produit est connu dans le commerce sous le nom d'or musif.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. — Le protochlorure (SnCl) s'obtient en traitant l'étain par l'acide chlorhydrique bouillant. La liqueur par l'évaporation laisse déposer de beaux cristaux de protochlorure hydraté, SnCl,2HO. Il est soluble dans une petite quantité d'eau. Une grande quantité de ce liquide le décompose en oxychlorure d'étain insoluble, et en acide chlorhydrique qui forme alors avec le chlorure non décomposé un chlorhydrate de chlorure soluble.

BICHLORURE D'ÉTAIN ($SnCl^2$). — Quand on fait passer un courant de chlore sec sur des grenailles d'étain placées dans une petite cornue, et que l'on condense les produits, on obtient un liquide incolore, transparent, d'une odeur irritante, bouillant à 120° et trés-fumant (*liqueur fumante de Libavius*). Au contact de l'eau, il s'hydrate et se transforme en un composé cristallisé représenté par la formule $SnCl^2 + 5HO$.

ANTIMOINE.

Eq' = 129. Symb. = Sb.

Ce métal fut découvert par Basile Valentin, vers la fin du xve siècle. Il se trouve dans la nature sous différents états. Son minerai le plus commun est le sulfure.

Il est d'un blanc-gris éclatant, cristallisé, d'un aspect brillant, très-cassant, et peut facilement être pulvérisé. Sa densité = 6,8. Il est inodore et insipide. Par le frottement, il développe une légère odeur alliacée. Il fond à 450°; à une température plus élevée et dans un courant d'hydrogène, il distille. Il se laisse rayer par le verre. A la chaleur blanche, il brûle; le produit de la combustion est l'acide antimonieux, SbO^4. Il forme également un oxyde (Sb^2O^3). Soumis à une action oxydante énergique, il donne l'acide antimonique (Sb^2O^5).

En brûlant dans le chlore, l'antimoine forme l'acide chloro-antimonique, ou perchlorure d'antimoine (Sb^2Cl^5).

Tous les métalloïdes se combinent avec l'antimoine, à l'exception du carbone, du bore et du silicium. Les métaux acquièrent, en s'alliant avec ce métal, une plus grande dureté.

L'air humide attaque l'antimoine et ternit sa surface; mais l'air sec et froid ne l'altère en aucune façon.

Pour extraire l'antimoine de son minerai ordinaire, le sulfure, on calcine celui-ci à une température assez élevée; il fond alors et s'écoule, en abandonnant sa gangue. On le recueille, puis on le grille dans des fours à réverbère. Là, il s'oxyde en partie et passe à l'état d'oxysulfure, qu'on pulvérise et qu'on mêle avec $\frac{1}{8}$ de son poids de charbon, imprégné d'une dissolution assez concentrée de carbonate de soude. On grille le tout. L'oxysulfure est réduit, et l'on obtient de l'antimoine métallique, qu'il suffit ensuite de débarrasser de ses scories.

ACIDE ANTIMONIQUE (Sb^2O^5). — Ce corps, autrefois connu sous le nom de *bezoard minéral*, se prépare en faisant agir l'acide azotique ordinaire sur l'antimoine pulvérisé. Il se forme une poudre blanche insoluble, qui, calcinée, devient jaune en perdant un équivalent d'eau.

ACIDE MÉTA-ANTIMONIQUE. — En traitant par une grande quantité d'eau le perchlorure d'antimoine, on obtient un corps isomère de l'acide antimonique, mais qui en diffère en ce qu'il renferme 2 équivalents d'eau et sature toujours 2 équivalents de base. On le désigne sous le nom d'*acide méta-antimonique*. Calcinés en vase

clos, ces deux acides perdent leur eau, et régénèrent l'un et l'autre l'acide anhydre. Calcinés au contact de l'air, ils forment l'acide antimonieux, SbO^2, qu'on considère quelquefois comme un antimoniate d'oxyde d'antimoine, $Sb^4O^8 = Sb^2O^5, Sb^2O^3$.

L'acide méta-antimonique, combiné à la potasse, forme un réactif précieux pour déceler la présence de la soude. Il donne, en effet, dans la dissolution des sels de cette base, un précipité cristallisé caractéristique d'antimoniate de soude insoluble.

On prépare le méta-antimoniate de potasse en calcinant un mélange d'une partie d'antimoine en poudre et de 4 parties de nitre. La masse obtenue est pulvérisée, puis lavée à l'eau tiède, afin d'enlever l'excès de nitre employé. On fait bouillir quelque temps cet antimoniate anhydre avec de l'eau distillée ; il s'hydrate alors et se dissout. La liqueur est évaporée, et quand elle est très-concentrée, on y ajoute des fragments de potasse caustique, qui transforment l'antimoniate en méta-antimoniate que l'on fait cristalliser.

OXYDE D'ANTIMOINE.—A côté de ces deux acides, se place l'oxyde d'antimoine, Sb^2O^3, base faible, qui peut cependant s'unir avec les acides.

SULFURES D'ANTIMOINE. — Le sulfure (Sb^2S^3) se trouve en grande quantité dans la nature. Il est gris, brillant, cristallisé. Sa densité$=4,62$. Il fond au rouge et se volatise à la chaleur blanche.

Le persulfure d'antimoine, Sb^2S^5, s'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de perchlorure d'antimoine. Le sulfure formé est jaune et soluble dans les sulfures alcalins.

Enfin, en traitant à l'ébullition du sulfure d'antimoine en poudre fine par une solution d'un carbonate alcalin, on le transforme en une poudre jaune-brun, qu'on nomme le *kermès*, qu'on considère comme un oxysulfure d'antimoine, et qui constitue un médicament fort usité.

CHLORURES D'ANTIMOINE.— Les chlorures d'antimoine correspondent aux oxydes. Ils sont représentés par les formules Sb^2Cl^3 et Sb^2Cl^5. On les obtient tous deux en traitant l'antimoine par le chlore. Le chlorure Sb^2Cl^3 était connu des anciens chimistes, qui l'appelaient *beurre d'antimoine*.

CUIVRE.

$Eq^t = 31,6$. Symb.$=$Cu.

On trouve le cuivre dans la nature à l'état natif. On le rencontre aussi sous la forme d'oxyde, de carbonate, de phosphate, de

sulfate, de chlorure, de séléniate, de vanadiate, d'arséniate, et surtout de sulfure. On désigne, sous le nom de *pyrite cuivreuse*, un sulfure de fer et de cuivre (Cu^2S, Fe^2S^3) très-abondant, et qu'on emploie principalement dans la métallurgie du cuivre.

Le cuivre fondu ou natif cristallise en octaèdres réguliers. Il fond à 1092°. A la chaleur blanche, il se volatilise faiblement, et ses vapeurs brûlent avec une flamme verte caractéristique. Le cuivre fondu a une densité $=8,78$, qui, pour le métal fortement martelé, devient $=8,952$. Il occupe le troisième rang pour la malléabilité, et le sixième pour la ductilité. Sa ténacité est très-grande : un fil de cuivre de 2 millim. de diamètre exige un poids de 137 kilogr. pour se rompre. Il se laisse rayer par le carbonate de chaux ; mais il est cependant plus dur que l'or et que l'argent. Le cuivre pur est rouge-brun très-éclatant ; il acquiert une odeur désagréable par le frottement.

Le cuivre n'est altéré ni par l'air ni par l'oxygène secs ; dans l'air humide, il se recouvre d'une couche verte d'hydrocarbonate de cuivre. Chauffé dans l'air à une température assez peu élevée, le métal se recouvre d'une couche noire de bioxyde. Il décompose l'eau avec lenteur, même sous l'influence d'une chaleur considérable, et ne la décompose jamais en présence des acides énergiques. L'acide nitrique l'attaque et le transforme en azotate, avec formation de vapeurs rutilantes. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud et donne naissance à du sulfate de cuivre et à de l'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique agit sur ce métal avec lenteur et difficulté. L'eau régale le dissout promptement. Les acides organiques attaquent aussi le cuivre. Il s'unit avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore, le brôme, l'iode, le fluor et l'hydrogène.

Il forme des alliages avec la plupart des métaux. Ceux qu'il produit avec l'étain (bronze), le zinc (laiton), l'argent et l'or (monnaies) sont les plus intéressants. (V. *Métaux alliés.*)

L'extraction du cuivre est assez simple. C'est par des grillages successifs, qui volatilisent la plus grande partie du soufre, et par des réductions postérieures, au moyen du charbon, qu'on extrait le métal de son minerai. (V. *Métaux communs.*)

Pour avoir le cuivre parfaitement pur, on réduit par l'hydrogène son oxyde purifié.

Ce métal est l'objet de nombreuses applications industrielles.

OXYDES DE CUIVRE.—Le cuivre s'unit à l'oxygène, et forme ainsi deux combinaisons importantes :

1° Le protoxyde de cuivre (Cu^2O) se rencontre à l'état naturel, sous la forme de masses rouges, et quelquefois cristallisées. Ce corps s'obtient dans les laboratoires, en calcinant dans un creuset un mélange de 5 parties de bioxyde et de 4 parties de cuivre en poudre fine. On l'obtient encore en réduisant par le glucose une solution d'acétate de cuivre. Il forme avec les acides des sels qui ne présentent que peu d'intérêt.

2° Le bioxyde de cuivre (CuO) est un corps pulvérulent, noir, que l'on obtient en oxydant le cuivre dans un courant d'air, sous l'influence d'une température peu élevée, ou mieux en décomposant l'azotate de cuivre par la calcination. L'oxyde obtenu dans l'un ou l'autre cas est anhydre; pour l'avoir hydraté, il faut précipiter par la potasse une solution d'un sel de cuivre; il se dépose des flocons gélatineux d'un bleu-gris. Cet hydrate est fort instable. Si l'on porte à l'ébullition la liqueur qui le tient en suspension, il se déshydrate et se dépose sous forme d'une poudre noire. En s'unissant avec les acides, il forme des sels colorés en bleu ou en vert quand ils sont hydratés, et incolores quand ils sont anhydres.

CARBONATES DE CUIVRE. — Le carbonate tribasique de cuivre sert dans la fabrication des papiers peints, sous le nom de *cendre bleue anglaise*. Ce carbonate se rencontre dans la nature sous forme de beaux cristaux bleus. Il porte alors le nom de *bleu de montagne*. La nature offre aussi un carbonate cristallisé vert, connu sous le nom de *malachite*.

Le carbonate bibasique, que l'on obtient en traitant une dissolution de sulfate de cuivre par du carbonate de soude dissous, est employé par les peintres sous le nom de *vert minéral*. Sa formule est $2CuO, HO, CO^2$.

Enfin, lorsqu'on abandonne du cuivre dans une atmosphère humide, il se recouvre d'un sel pulvérulent, bleu verdâtre, auquel on donne le nom de *vert-de-gris*, et qui n'est autre que du carbonate de cuivre hydraté[1].—Tous ces sels sont insolubles dans l'eau et décomposables par la chaleur.

SULFATE DE CUIVRE. — Le sulfate de cuivre, ou vitriol bleu du commerce, est représenté par la formule $CuO\,SO^3+5HO$. A 100°, il perd les $\frac{4}{5}$ de son eau, mais ne perd son dernier équivalent qu'à 243°; il est alors anhydre et blanc. Le sulfate de cuivre cristallise en prismes doublement obliques d'un beau bleu; il a une saveur

[1] On nomme aussi vert-de-gris le sous-acétate de cuivre.

métallique et désagréable. Il est très-soluble dans l'eau chaude, et cristallise par le refroidissement. Chauffé au rouge vif, ce sel se décompose en oxygène, acide sulfureux et oxyde de cuivre.

Le sulfate de cuivre est employé en teinture. On emploie aussi, sous le nom de vitriol de Saltzbourg, des sulfates doubles de fer et de cuivre, renfermant du sulfate de zinc et même de magnésie. On l'emploie en médecine à la cautérisation des chairs. Il sert pour le chaulage des blés. Il est utilisé pour la préparation de certains sels insolubles, dont la peinture fait un grand usage : par exemple, le vert de Schèele et le vert de Schweinfurt.

SULFURES DE CUIVRE.—Le cuivre s'unit directement avec le soufre à une température peu élevée, en produisant un dégagement de chaleur et de lumière. Le sulfure ainsi obtenu correspond au protoxyde Cu^2O. Le bisulfure (CuS) se forme quand on traite une dissolution d'un sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré.

AZOTATE DE CUIVRE.—On prépare facilement l'azotate de cuivre (AzO^5,CuO) en attaquant du cuivre en tournures par l'acide azotique concentré. L'évaporation de la liqueur donne de beaux cristaux d'azotate de cuivre. Ce sel est déliquescent et décomposable par la chaleur.

ARSÉNITE DE CUIVRE.—L'arsénite de cuivre (AsO^3, 2CuO), vulgairement désigné sous le nom de vert de Schèele, se prépare en traitant le sulfate de cuivre en dissolution par de l'arsénite de soude. Il se forme un précipité vert d'arsénite de cuivre insoluble.

ACÉTO-ARSÉNITE DE CUIVRE.—Le vert de Schweinfurt, ou acéto-arsénite de cuivre, est une combinaison d'acétate et d'arsénite de cuivre, que l'on obtient en faisant réagir de l'acide arsénieux dissout sur de l'acétate basique de cuivre.

PROTOCHLORURE DE CUIVRE. — Ce sel (Cu^2Cl), s'obtient en faisant bouillir le bichlorure (CuCl), avec du cuivre métallique ou du sucre en poudre fine. On le prépare encore en traitant le protoxyde de cuivre par l'acide chlorhydrique. Il se dépose une poudre blanche cristalline insoluble dans l'eau. Ce chlorure fond vers 400°, et se volatilise au rouge. Il est facilement altéré par l'oxygène.

BICHLORURE DE CUIVRE.— Ce sel (CuCl) se prépare en faisant agir l'eau régale sur le cuivre. On évapore à siccité, on reprend par l'eau et l'on fait cristalliser. On obtient ainsi de grandes aiguilles d'un vert foncé qui contiennent deux équivalents d'eau. A l'état anhydre, il est brun-jaune ; on l'obtient sous cette forme en faisant passer un courant de chlore en excès sur du cuivre divisé. Au rouge, il se transforme en protochlorure, Cu^2Cl.

PLOMB.

Eq^{t} = 103,6. Symb. = Pb.

Les minerais de plomb sont très-nombreux dans la nature. Cependant deux seulement servent à l'extraction de ce métal; l'un est la *galène* (sulfure de plomb), l'autre le *plomb blanc* (carbonate de plomb).

Le plomb est blanc bleuâtre. Il possède un très-vif éclat quand il a été récemment coupé; mais cet éclat s'altère au contact de l'air, par suite de la formation d'une légère couche d'oxyde. Le plomb cristallise en octaèdres réguliers. Sa densité = 11,358. Il fond à 335°, et commence à se volatiliser à la chaleur blanche. Il occupe le sixième rang pour la malléabilité, le neuvième et dernier rang pour la ductilité. Un fil de plomb de 2^{mm} de diamètre se rompt sous un poids de 9 kilogr.

Il est assez mou pour qu'on puisse facilement le couper au couteau; il est rayé par l'ongle. Quand on le frotte sur du papier, il tache celui-ci en gris.

A la température ordinaire, ce métal exposé à l'air se recouvre d'une couche de sous-oxyde de plomb; mais à une chaleur plus élevée, il se transforme en litharge (PbO, protoxyde de plomb). Au contact de l'eau ordinaire, le plomb n'est pas altéré; mais il est oxydé, carbonaté, et par suite partiellement dissous par l'eau distillée. L'eau de pluie, par exemple, le dissout en notable quantité.

Il est vivement attaqué par l'acide azotique, et l'est à peine par les acides chlorhydrique ou sulfurique. Si cependant ce dernier est chaud et concentré, le plomb est transformé en sulfate de plomb, avec dégagement d'acide sulfureux.

En outre des emplois qu'il reçoit à l'état libre, le plomb sert à la préparation de plusieurs alliages importants, tels que les caractères d'imprimerie, la soudure des plombiers, etc. (V. *Métaux alliés.*)

Le plomb en se combinant avec l'oxygène forme trois composés bien définis, le sous-oxyde (Pb^2O), le protoxyde (PbO) et le bioxyde (PbO^2).

SOUS-OXYDE DE PLOMB.—Le sous-oxyde (Pb^2O) s'obtient en chauffant de l'oxalate de plomb au bain d'huile, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Cet oxyde se décompose à 400° en protoxyde et en métal. L'action des acides produit le même effet.

PROTOXYDE DE PLOMB.—Le protoxyde de plomb (PbO) s'obtient

sous la forme d'une poudre jaune par la calcination du carbonate ou du nitrate de plomb; il porte alors le nom de *massicot*. Au rouge, cette poudre fond, et par le refroidissement prend un aspect cristallin. A ce dernier état elle est connue sous le nom de *litharge*. On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate en le précipitant par l'ammoniaque de l'une de ses dissolutions salines.

ACIDE PLOMBIQUE.—Le bioxyde de plomb ou acide plombique (PbO^2) se prépare en traitant le minium par l'acide nitrique. Il se présente sous la forme d'une poudre brune, insoluble dans l'eau et les acides. Il peut se combiner avec les bases pour former des plombates.

MINIUM.— Le minium est un oxyde intermédiaire entre la litharge et le bioxyde de plomb; on le regarde comme un plombate d'oxyde de plomb ($Pb^3O^4 = PbO^2,2PbO$). (V. *Couleurs.*)

CARBONATE DE PLOMB. — Le carbonate de plomb, appelé communément *céruse*, est un sel basique; on le prépare en grand en laissant à l'air, au contact des vapeurs d'acide acétique et d'acide carbonique, des lames de plomb. (V. *Couleurs.*)

SULFATE DE PLOMB.—Le sulfate de plomb (PbO, SO^3) est blanc, insoluble. Il se prépare en traitant un sel soluble de plomb par un sulfate alcalin. On l'obtient comme résidu dans la préparation de l'acétate d'alumine par l'acétate de plomb et le sulfate d'alumine.

SULFURE DE PLOMB.—On prépare ce sulfure (PbS) dans les laboratoires en traitant une dissolution d'un sel de plomb par un courant d'acide sulfhydrique; il est alors noir, attaquable par les acides, fusible et insoluble dans l'eau.

CHROMATES DE PLOMB.—Les chromates de plomb sont insolubles dans l'eau, à peine solubles dans les acides, et décomposables par la chaleur. On en distingue deux, l'un jaune obtenu en précipitant par le chromate de potasse une solution d'un sel de plomb; l'autre rouge, qui se prépare en calcinant le premier avec une certaine quantite de salpêtre. (V. *Couleurs.*)

CHLORURE DE PLOMB.—Le plomb est vivement attaqué par le chlore sous l'influence de la chaleur; il se forme alors un chlorure que l'on peut obtenir aussi en chauffant la litharge avec l'acide chlorhydrique. Le chlorure de plomb ($PbCl$) est très-peu soluble dans l'eau froide; il se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante, et cristallise par refroidissement sous forme d'aiguilles brillantes. Il est volatil et indécomposable par la chaleur. En se combinant avec l'oxyde de plomb, le chlorure donne plusieurs oxychlorures, tous doués de belles couleurs, et

qui pour cette raison sont employés en peinture sous le nom de *jaune de Cassel*, de *jaune minéral*, etc. (V. *Couleurs*.)

BISMUTH.

Eq' = 208. Symb. = Bi.

Ce métal n'existe pas en très-grande abondance dans la nature. Il s'y rencontre le plus souvent à l'état natif. On trouve cependant en petites quantités du carbonate et du sulfure de bismuth.

Il possède une couleur blanche avec des reflets orangés, un grand éclat et une texture lamelleuse. Sa densité, quand il est pur, = 9,654. Il se laisse rayer par le carbonate de chaux. Il fond à 247°; à une température très-élevée, il peut être distillé en vase clos.

Le bismuth fondu cristallise par refroidissement en masses pyramidées qui dérivent du rhomboèdre. Ses cristallisations en géodes présentent des couleurs très-remarquables, dues à une légère oxydation de la surface du métal.

Il est cassant, et peut être facilement pulvérisé.

A la température ordinaire l'air le ternit; chauffé à une température peu élevée, il s'oxyde rapidement; à une chaleur plus forte il brûle avec une flamme bleuâtre en produisant des vapeurs jaunes. Si on le vaporise à l'abri de l'air, il entre en vapeurs et se condense sous forme de lames brillantes. En se combinant avec l'oxygène, il donne naissance à deux composés : le protoxyde, (Bi^2O^3), et l'acide bismuthique (Bi^2O^5). Le soufre s'unit au bismuth et forme deux sulfures distincts. Ce métal s'unit directement avec le chlore.

L'acide azotique l'attaque vivement, et le dissout en produisant un sel à réaction acide; les autres acides n'ont qu'une faible action sur lui. Il s'unit avec les métaux et forme divers alliages, parmi lesquels il faut citer l'alliage de Darcet fusible à 92°.

L'extraction de ce métal, par cela même qu'on le rencontre le plus souvent à l'état natif, est fort simple. On le sépare de sa gangue en chauffant le tout à une température médiocrement élevée. Le bismuth fond, on le recueille et on le coule dans des moules.

PROTOXYDE DE BISMUTH. — Le protoxyde de bismuth (Bi^2O^3) s'obtient en précipitant par l'ammoniaque en excès l'azotate de bismuth; il est alors hydraté. Pour l'avoir anhydre, on calcine le nitrate; il se présente alors sous la forme d'une poudre jaune, susceptible de fondre au rouge, et prenant par le refroidissement l'aspect d'un verre jaune foncé.

ACIDE BISMUTHIQUE. — On obtient l'acide bismuthique (Bi^2O^5) en faisant passer un courant de chlore sur du protoxyde tenu en suspension dans une dissolution concentrée de potasse. L'acide bismuthique est rouge, décomposable à 100°, et inattaquable par l'acide nitrique.

SULFURE DE BISMUTH.—Le sulfure s'obtient en calcinant le métal avec de la fleur de soufre, ou en précipitant par l'hydrogène sulfuré la solution d'un sel de bismuth. C'est une poudre noire et insoluble.

CHLORURE DE BISMUTH.—On obtient le chlorure de bismuth (Bi^2Cl^3) en attaquant ce métal par l'eau régale; par l'évaporation de la liqueur, il cristallise. On le prépare aussi en attaquant directement le bismuth par le chlore. Dans le premier cas, le chlorure est hydraté; dans le second, il est anhydre. La dissolution chlorhydrique de ce sel est décomposée par l'eau; il passe alors à l'état d'oxychlorure avec formation d'acide chlorhydrique. D'ailleurs, cette propriété d'être décomposé par l'eau est commune à tous les sels de bismuth qu'on peut amener à l'état de solution acide.

AZOTATE DE BISMUTH. — L'azotate de bismuth ($Bi^2O^3, 3AzO^5$) est un sel très-déliquescent, soluble dans très-peu d'eau, et qui par un grand excès de ce liquide se décompose en donnant un sous-azotate qui se précipite. C'est ce dernier corps que l'on désigne sous le nom de *blanc de fard*.

MERCURE.

$Eq^t = 100$. Symb. = Hg.

Ce métal se rencontre souvent à l'état natif, mais plus fréquemment encore à l'état de cinabre (sulfure). On ne connaît en Europe que deux mines considérables de mercure : celle d'Almaden, en Espagne, et celle d'Idria en Illyrie. La France en possède quelques-unes, mais celles-ci sont trop pauvres pour être exploitées. Le métal s'y trouve à l'état de cinabre.

Le mercure est liquide à la température ordinaire. Il se solidifie à 39° au-dessous de 0°, et cristallise alors en octaèdres. Sa densité à l'état solide = 14,391. Elle = 13,596 à 0°. Le mercure solidifié prend place entre l'étain et le plomb pour la ténacité, la ductilité et la malléabilité. A — 40° on a pu frapper des médailles de mercure. Il est volatil et entre en vapeurs vers 360°. Ce métal n'a ni odeur ni saveur. Il possède un brillant éclat.

Les vapeurs mercurielles ont une action lente, mais fort délétère sur l'économie animale, et donnent lieu à des tremblements et à des salivations abondantes chez les hommes qui manient souvent ce métal.

Le mercure est altérable à l'air dans les conditions ordinaires; sa surface se ternit et se recouvre d'une quantité excessivement faible d'oxyde. A une chaleur longtemps soutenue de 320 à 340°, il est attaqué par l'oxygène, et se transforme en oxyde rouge. Ce métal ne décompose l'eau à aucune température. Il est attaqué à froid par l'acide azotique. L'acide sulfurique dilué ne l'attaque pas; concentré et chaud, il l'attaque en formant de l'acide sulfureux et du sulfate de mercure. Le mercure forme des amalgames avec presque tous les métaux.

La métallurgie du mercure est très-simple. On grille le minerai dans un courant d'air; le soufre s'oxyde et le mercure reste à l'état métallique. Il est purifié par distillation. Pour l'avoir chimiquement pur, on le traite par l'acide nitrique très-étendu. Les métaux étrangers se dissolvent, ainsi qu'une petite quantité de mercure. (V. *Métaux*.)

Le mercure forme avec l'oxygène deux oxydes, le protoxyde et le bioxyde, qui tous deux peuvent donner naissance à des composés salins.

PROTOXYDE DE MERCURE.—Le protoxyde (Hg^2O) est très-stable. On l'obtient en traitant de l'azotate de mercure fait à froid par de la potasse en dissolution. Il se forme un précipité noir qui se décompose presque aussitôt en oxyde rouge et en mercure métallique.

BIOXYDE DE MERCURE. — Le bioxyde (HgO) est très-stable. Il a l'aspect d'une poudre rouge quand il provient de la calcination de l'azotate, et est jaune lorsqu'il a été préparé en précipitant un sel de mercure par la potasse caustique; dans les deux cas, il est anhydre. A une température peu élevée l'oxyde rouge se décompose en métal et en oxygène libre. Ces deux oxydes donnent des sels bien définis.

SULFATE DE MERCURE.—Le sulfate (HgO, SO^3) se produit lorsqu'on attaque directement le mercure par l'acide sulfurique bouillant; il est alors anhydre. Traité par un grand excès d'eau, il forme un sel basique insoluble et jaune, désigné en médecine sous le nom de *turbith minéral*.

SULFURES DE MERCURE.—Le mercure se combine avec le soufre en deux proportions, et donne des sulfures correspondant aux

oxydes dont nous venons de parler Si, dans une dissolution d'un sel de protoxyde de mercure, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à saturation de la liqueur, on obtient un précipité noir de bisulfure qui, volatilisé, fournit de petits cristaux rouges de sulfure ; il est connu sous le nom de *cinabre*. Ce composé se trouve à l'état naturel, et c'est de lui qu'on tire presque tout le mercure employé dans les arts.

La matière désignée sous le nom de *vermillon* est du sulfure de mercure d'une couleur plus belle que celle du cinabre. Ce changement tient seulement au mode de préparation.

AZOTATES DE MERCURE. — L'azotate de protoxyde de mercure (Hg^2O, AzO^5) se prépare en traitant un excès de mercure par l'acide azotique froid. Ce sel se dépose en beaux cristaux incolores. L'eau le décompose en sous-azotate qui se précipite, et en azotate acide qui reste en dissolution.

L'azotate de bioxyde de mercure (HgO, AzO^5) cristallise difficilement. Sa dissolution concentrée est sirupeuse, et possède une réaction très-acide. Il est décomposé par l'eau.

CHLORURES DE MERCURE.— Le mercure s'unit avec le chlore, et donne un protochlorure (Hg^2Cl) appelé vulgairement *calomel*, et un bichlorure ($HgCl$), désigné le plus souvent sous le nom de *sublimé corrosif*.

Le protochlorure (Hg^2Cl) s'obtient en triturant du sublimé corrosif avec du mercure métallique, et en chauffant le tout pour sublimer le protochlorure qu'on débarrasse du bichlorure par des lavages à l'eau bouillante. Ce composé est insoluble dans l'eau, volatil et indécomposable par la chaleur. Il est employé en médecine.

Le bichlorure ($HgCl$) se produit quand on traite le mercure par de l'eau régale renfermant un excès d'acide chlorhydrique. On l'obtient mieux encore en chauffant un mélange de sulfate de bioxyde de mercure, avec du sel marin et un peu de bioxyde de manganèse. Le sublimé corrosif se condense dans la partie supérieure du vase.

C'est un corps blanc, cristallisable, assez soluble dans l'eau, volatil sans décomposition et inaltérable à l'air.

FULMINATE.—C'est une combinaison d'oxyde de mercure avec un acide particulier, l'acide fulminique (CyO ou C^2AzO). On le prépare en faisant agir de l'alcool sur l'azotate de bioxyde de mercure. La liqueur abandonne, après le refroidissement, de petits cristaux blanc-jaunâtre de fulminate. Ce corps, quand il

est sec, est très-explosible: aussi est-il dangereux à manier. (V. *Pyrotechnie.*)

ARGENT.

Eq^{t}=108. Symb.=Ag.

Ce métal se rencontre dans la nature à plusieurs états.

Le sulfure est le minerai le plus abondant; il est souvent associé à la galène (sulfure de plomb), et au sulfure d'arsenic, constituant alors un arséniosulfure d'argent. On le trouve encore au Mexique à l'état de chlorures, brômures et iodures. Enfin MM. Malaguti et Durocher ont constaté la présence de minimes quantités d'argent dans l'eau de la mer.

L'argent est un métal plus ductile que l'or et plus fusible que lui. Il fond à 1022°; à une température plus élevée, il se volatilise. Sa densité = 10,51. Sa ductilité est si grande qu'un gramme de métal peut donner un fil de 2,400 mètres de longueur. Sa malléabilité est presque égale à celle de l'or, métal qui à ce point de vue occupe le premier rang. Sa dureté n'est pas très-grande, il se laisse, en effet, rayer par le carbonate de chaux. La ténacité de l'argent est moyenne; un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 85 kilogr.

L'argent est inoxydable dans les circonstances ordinaires. Il est attaqué par l'acide azotique qui le dissout. L'acide chlorhydrique l'attaque peu, et l'acide sulfurique n'agit sur lui qu'autant qu'il est bouillant et très-concentré. Les alcalis n'ont aucune action sur l'argent. L'hydrogène sulfuré altère ce métal; sa surface se recouvre alors d'une couche noire de sulfure d'argent. En s'unissant à l'oxygène, il forme des oxydes, dont l'un, le protoxyde, est une base forte. Il se combine avec le chlore, le brôme, l'iode, et donne ainsi des composés insolubles dans l'eau et altérables par la lumière. (V. *Photographie.*) Il s'unit avec certains métaux et forme des alliages très-utiles.

L'extraction de l'argent de ses minerais est une opération métallurgique des plus importantes. (V. *Métaux précieux.*)

OXYDE D'ARGENT. — L'oxyde d'argent (AgO) se présente sous la forme d'une poudre brun-olive, insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans les acides; il est peu stable. A une chaleur peu élevée, il se décompose en argent métallique et en oxygène qui se dégage.

AZOTATE D'ARGENT (AgO, AzO^5). — On obtient ce composé en attaquant l'argent par l'acide azotique concentré. Il se dégage des va-

peurs rutilantes, et l'argent se dissout. Pour avoir de l'azotate d'argent pur et dépourvu d'acide, on pousse l'évaporation jusqu'à ce que l'azotate d'argent soit fondu, et qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides; on arrête l'opération; on laisse refroidir. On traite alors par l'eau distillée l'azotate fondu, on filtre la liqueur, et si l'on veut avoir l'azotate d'argent solide, on l'évapore dans une étuve, à l'abri de la lumière. Il se dépose alors sous la forme de lames incolores qui représentent l'azotate anhydre d'argent. Ce sel est soluble dans la moitié de son poids d'eau bouillante, et dans son poids d'eau froide. Il se dissout assez facilement dans l'alcool. A une température inférieure au rouge il entre en fusion, et constitue une masse blanche à cassure cristalline. Une température élevée le décompose; une partie de l'oxygène se dégage, tandis qu'en même temps il se forme de l'azotite d'argent.

L'azotate fondu est employé en médecine sous le nom de *pierre infernale;* il se présente alors sous la forme de petits cylindres ou crayons que l'on obtient en coulant l'azotate fondu dans des lingotières.

L'oxyde d'argent s'unit avec tous les acides pour former des composés salins. Le sulfate est fort peu soluble. Le carbonate est insoluble.

CHLORURE.—Le chlore attaque directement l'argent vers 280°, et donne une matière d'un blanc jaunâtre transparente, qui portait jadis le nom de *lune cornée.* Le chlorure d'argent précipité de l'azotate par l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble se présente en flocons blancs caillebotés, totalement insolubles dans une liqueur acide, mais solubles dans l'ammoniaque. Le chlorure d'argent est fusible au rouge, et n'est pas sensiblement volatil.

L'iodure et le brômure d'argent sont analogues au chlorure. L'iodure est jaune et se distingue du chlorure et du brômure en ce qu'il est presque insoluble dans l'ammoniaque. Le brômure est moins jaune que l'iodure.

PLATINE.

Eq^{t}=98,6. Symb.=Pt.

Le platine découvert dans les sables aurifères de Pinto, au Brésil, et désigné longtemps sous le nom de *petit argent,* ne fut apporté en Europe qu'en 1741. On le rencontre toujours dans la nature à l'état natif.

Le platine possède un vif éclat, une couleur blanche virant au

gris. Sa densité=21,5, c'est-à-dire qu'il est le plus pesant de tous les métaux connus. Il ne fond qu'à la chaleur du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène ; cependant il se ramollit au rouge blanc. Il occupe le cinquième rang pour la malléabilité, et le troisième pour la ductilité. Un fil de 2^{mm} de diamètre se rompt sous un poids de 125 kilogr. Il est plus mou que l'argent, et se laisse rayer facilement par le carbonate de chaux.

Les acides isolés n'ont pas d'action sur lui ; l'eau régale seule le dissout. Il est attaqué par la potasse et surtout par la lithine, par le phosphore et l'arsenic Le platine en mousse s'unit facilement au soufre. Il forme des alliages avec la plupart des métaux.

Le platine est employé dans l'industrie pour la construction des chaudières qui servent à la concentration de l'acide sulfurique. (V. *Métaux précieux*.)

OXYDES DE PLATINE. — Avec l'oxygène le platine forme deux oxydes, le protoxyde (PtO), et le bioxyde (PtO^2), qui tous deux sont instables. Le protoxyde s'obtient en traitant le protochlorure par la potasse caustique. Il est soluble dans les acides, et donne des dissolutions brun foncé. On obtient le bioxyde d'une façon plus compliquée ; on précipite le bichlorure par un grand excès de potasse caustique ; on sursature la liqueur par l'acide acétique et le bioxyde se précipite. Il se dissout dans les acides, et donne des dissolutions jaune orangé. Quand il a été calciné, il devient insoluble.

SULFURES DE PLATINE.—Le platine se combine directement avec la vapeur de soufre quand il est très-divisé. Le sulfure ainsi obtenu est gris et cassant. Le bisulfure s'obtient en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de bichlorure de platine.

CHLORURES DE PLATINE. — L'eau régale dissout le platine, et le fait passer à l'état de bichlorure ($PtCl^2$). La liqueur évaporée à sec pour chasser l'excès d'acide laisse une masse rouge-brun, d'un aspect cristallin, qui se dissout aisément dans l'eau, attire l'humidité de l'air et se décompose en ses éléments par une faible élévation de température. Sa dissolution est jaune-brun.

Le protochlorure (PtCl) se prépare en chauffant à 200° le bichlorure jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore.

RHODIUM.

Eq^t=52,2. Symb.=Rh.

Ce métal fut découvert en 1804, par Wollaston, et étudié surtout par Berzélius.

Il est gris, analogue au platine ; sa densité = 11. Il fond à une température beaucoup plus basse que le platine.

Il ne s'oxyde pas dans les conditions ordinaires. Quand il est pur, il est inattaquable par les acides les plus énergiques, et même par l'eau régale. Sous l'influence d'une température élevée, il s'oxyde en présence du nitre et de la potasse.

IRIDIUM.

Eq' = 98,6. Symb. = Ir.

L'iridium fut découvert en 1804 par Tennant, dans la mine de platine. Il s'y trouve presque toujours à l'état d'osmiure inattaquable ou du moins très-difficilement attaquable par l'eau régale. Aussi l'osmiure d'iridium constitue-t-il le résidu du traitement de la mine de platine.

Ce métal se présente sous la forme d'une sorte de mousse, analogue à l'éponge de platine. Sa densité = 15,86. Il est moins fusible encore que le platine, et n'est attaqué ni par les acides les plus énergiques, ni même par l'eau régale. Chauffé au rouge avec du nitre et de la potasse, il s'oxyde et se transforme en iridiate de potasse.

PALLADIUM.

Eq' = 53,2. Symb. = Pa.

Ce métal qui accompagne toujours le platine fut découvert par Wollaston en 1803.

Il se trouve à l'état de petits grains disséminés dans les sables platinifères. Il est quelquefois associé à l'or et à l'argent.

Le palladium présente un aspect analogue à celui de l'argent. Sa densité après fusion = 11,34; après laminage elle = 11,86. Il fond facilement au chalumeau à gaz. Au rouge blanc, il se ramollit assez pour pouvoir être soudé sur lui-même. Il est moins ductile que le platine.

Il n'est pas altéré par l'air à la température ordinaire. Si on le chauffe, il s'oxyde. Il ne décompose pas l'eau. Il est attaqué par les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, et s'unit directement avec le soufre, le phosphore, le carbone, l'arsenic et le chlore.

RUTHÉNIUM.

Ce corps, sans importance, se rencontre toujours dans la mine de platine ; on le trouve surtout dans l'osmiure d'iridium.

OSMIUM.

L'osmium fut découvert en 1804 par Tennant.

Il présente l'aspect d'une poudre gris-bleu qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Sa densité = 10. Il est fusible.

Il est altéré par l'air à la température ordinaire et se transforme en acide osmique. L'action est plus vive et plus prompte si l'on élève la température. L'acide azotique le dissout, il en est de même de l'eau régale. Les alcalis l'attaquent, et le métal se transforme en acide osmique, qui se combine avec l'excès de base pour former des osmiates.

OR.

Eq' = 196,4. Symb. = Au.

L'or se trouve presque toujours dans la nature à l'état natif. Quelquefois il est allié à l'argent ou au tellure.

Ce métal possède une teinte jaune quand on le regarde par réflexion, mais vu par transmission et sous une très-faible épaisseur, il est vert bleuâtre. Il est très-brillant, et peut prendre un beau poli. Il cristallise dans le système régulier. Sa densité, quand il a été fondu, = 19,25.

C'est le métal qui conduit le mieux la chaleur. Il fond à 1102°, et donne des vapeurs très-sensibles quand on le soumet au feu de forge. C'est le plus ductile et le plus malléable des métaux connus. Il peut, par le martelage, se réduire en feuilles de $\frac{1}{10000}$ de millimètre d'épaisseur. Il n'est pas le plus tenace, et ne vient qu'après l'argent. Un fil de 2mm de diamètre est rompu en effet par un poids de 68 kilogr. Il se laisse rayer par le carbonate de chaux.

L'or est le plus inaltérable des métaux. Il résiste à l'action de tous les acides, à l'exception de l'acide sélénique et de l'eau régale. Il n'est point altéré par les alcalis ; le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, sont les seuls corps capables de l'attaquer directement sous la seule influence de la chaleur.

Il s'unit avec le chlore, le brôme, l'iode, le fluor et le soufre. Il forme divers alliages importants. (V. *Métaux précieux.*)

OXYDE D'OR.—Avec l'oxygène, l'or donne deux composés : le protoxyde (AuO), et le sesquioxyde (AuO^3). Ni l'un ni l'autre ne donnent de sels avec les oxacides. Ils sont tous les deux très-instables. Le sesquioxyde est aussi connu aussi sous le nom d'*acide aurique*. Il peut, en effet, se combiner avec les bases. On obtient ces deux

oxydes en les précipitant du protochlorure et du sesquichlorure d'or.

SULFURES D'OR.—Le soufre ne se combine pas avec l'or directement. On obtient deux sulfures analogues aux oxydes en traitant les deux chlorures par l'acide sulfhydrique.

CHLORURES D'OR.—Le chlore se combine avec l'or en deux proportions. Si l'on traite ce métal par l'eau régale, on obtient une dissolution qui, par l'évaporation, laisse déposer des cristaux jaunes de chlorhydrate de chlorure d'or. En chassant cet excès par l'évaporation, on obtient une matière brune, cristalline, déliquescente, qui est le sesquichlorure d'or pur, $AuCl^3$.

Le protochlorure, AuCl, s'obtient en chauffant le sesquichlorure à 210°. Il est vert et insoluble dans l'eau.

CYANURE DOUBLE D'OR ET DE POTASSIUM.—En traitant une dissolution bouillante et concentrée de chlorure d'or par du cyanure de potassium, on obtient par le refroidissement des cristaux de cyanure double d'or et de potassium. Ce corps est très-employé dans la dorure et la galvanoplastie.

COLLINET et S. DE LUCA.

CHAPITRE VIII.—CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

Le nombre des éléments qui entrent dans la composition des matières organiques est très-restreint. Parmi eux, le carbone est celui qui joue le rôle principal; c'est lui, en effet, qui, par sa présence, caractérise les matières organiques ; il s'y trouve associé le plus souvent à l'hydrogène et à l'oxygène, fréquemment à l'azote, et quelquefois au soufre, au phosphore, au chlore, au brôme et à l'iode.

Les substances si nombreuses qui composent la chimie organique se divisent en deux grandes classes, les substances organisées et les substances organiques. Les premières, telles que le lait, l'urine, le sang, etc., ne sont que des mélanges, le plus souvent à proportions variables, de diverses matières que l'on peut séparer par l'analyse. Les substances *organiques* ou principes immédiats se reconnaissent en ce qu'elles peuvent, ou :

1° Affecter des formes cristallines bien définies;

2° Avoir un point d'ébullition constant;

4° Se volatiliser sans décomposition;

5° Avoir un point de fusion constant.

Ces corps peuvent être séparés par l'analyse sans être altérés dans leur nature intime. Le chimiste, pour étudier ces corps, fait usage de différents agents et réactifs, dont nous examinerons successivement l'emploi.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.—Une température élevée détruit la plupart des substances organiques. Mais, si, au lieu de les échauffer brusquement, on élève lentement la température, on remarque alors l'un des phénomènes suivants :

1° Le corps distille ou se sublime sans subir aucune altération, c'est ce qui arrive pour l'acide benzoïque, l'alcool, etc.

Si l'on opère sur un mélange de corps possédant chacun un point d'ébullition différent, le liquide le plus volatil passe le premier, le liquide immédiatement supérieur à celui-là par son point d'ébullition distille ensuite. C'est sur ce principe qu'est fondée la méthode de séparation par les distillations fractionnées;

2° D'autres fois, la chaleur modifie plus ou moins la nature du corps soumis à l'expérience; généralement, il lui enlève de l'eau et de l'acide carbonique. Le corps qui a subi cette modification est désigné alors sous le nom de *corps pyrogéné;*

3° Une partie de la matière se détruit complétement tandis que l'autre se sublime. C'est ainsi que se comporte l'acide oxalique;

4° La substance se détruit complétement; c'est ce qui arrive pour le sucre, l'amidon, etc. Il se dégage dans ce cas des corps à composition plus simple, tels que les carbures d'hydrogène, etc.

5° Dans ces derniers temps, en soumettant les corps à une chaleur élevée, en vase clos, et en dépassant de beaucoup leur point d'ébullition, on est arrivé à produire des réactions d'une grande importance.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — L'oxygène et l'air *secs* n'ont pas d'influence sur les matières organiques parfaitement pures. Il n'en est pas de même quand l'oxygène ou l'air sont humides; il est rare que dans ces conditions l'altération ne devienne pas beaucoup plus active. La substance subit alors une combustion lente, et c'est à ce phénomène que sont dues la *fermentation*, la *putréfaction*, l'*acétification*, etc.

L'oxygène agit à froid de deux façons sur les matières organiques : 1° il forme de l'eau en s'unissant à une partie de l'hydrogène de la substance, c'est ce qui arrive lorsque l'indigo blanc

se transforme en indigo bleu ; 2° il donne de l'acide carbonique en brûlant une partie du carbone contenu dans le corps ; c'est ce qui arrive lorsque le ligneux se transforme en humus sous l'influence de l'air.

L'action comburante de l'oxygène devient énergique si elle est favorisée par une élévation de température. La matière organique est alors détruite en entier, et se transforme en eau et en acide carbonique. L'action de l'oxygène est exaltée par la présence des corps poreux ou des corps très-divisés.

ACTION DU CHLORE, DU BRÔME ET DE L'IODE. — Le chlore agit avec énergie sur presque toutes les substances organiques, et peut alors donner lieu à divers phénomènes :

1° Il peut se combiner purement et simplement à la matière ;

2° Il peut chasser un ou plusieurs équivalents d'hydrogène, et les remplacer équivalent à équivalent ; c'est cette action qu'on désigne sous le nom de *substitution ;*

3° Il peut enfin enlever l'hydrogène sans le remplacer.

On fait ordinairement agir le chlore à l'état gazeux sur la matière, et l'on favorise quelquefois la réaction par l'intervention de la lumière solaire.

Dans certains cas, on produit des phénomènes analogues en substituant au chlore les chlorures de phosphore ou d'antimoine.

Le brôme agit comme le chlore, mais avec moins d'énergie.

L'iode n'a presque pas d'action sur les substances organiques.

ACTION DES ACIDES.—L'*acide azotique*, par son contact avec les matieres organiques, produit des composés azotés. Quelquefois cependant il ne leur cède que de l'oxygène, ou bien se combine simplement avec elles.

L'*acide sulfurique* concentré détermine souvent la décomposition des substances organiques, en s'emparant de leur eau ; d'autres fois il leur enlève de l'eau sans les détruire, et donne naissance à de nouveaux corps.

L'*acide chlorhydrique* réagit le plus souvent à la manière de l'acide sulfurique.

ACTION DES ALCALIS.—La *potasse* est un dissolvant énergique des matières organiques. Souvent elle est employée pour déterminer la formation de substances acides ; elle agit alors comme un agent d'oxydation, l'eau qu'elle renferme abandonnant son oxygène. C'est ainsi que l'alcool traité à chaud par la potasse donne naissance à de l'acétate de potasse.

La *soude* agit de même que la potasse.

L'*ammoniaque* n'agit jamais comme oxydant; elle produit souvent de nouvelles matières azotées.

ANALYSE IMMÉDIATE.—L'analyse immédiate a pour but d'opérer la séparation des principes qui peuvent entrer dans un mélange donné, tel que le suc des plantes, ou l'un des liquides provenant de l'économie animale.

A cet effet, on emploie plusieurs méthodes selon la nature du mélange que l'on doit traiter.

L'usage des *dissolvants neutres*, alcool, éther, etc., est le plus avantageux, car ces réactifs ne peuvent altérer la nature des principes immédiats, et souvent l'on obtient directement par leur évaporation la matière cherchée, dans un très-grand état de pureté.

Les dissolvants *acides* ou *alcalins* ne sont employés qu'avec prudence en raison de la facilité avec laquelle ils peuvent altérer les produits avec lesquels on les met en contact. Ils sont cependant utilisés, mais à l'état dilué : les acides pour l'extraction des alcaloïdes naturels, les alcalis pour celle des acides végétaux. Pour extraire ces derniers corps des plantes qui les contiennent, on emploie aussi l'acétate de plomb neutre ou basique; celui-ci forme le plus souvent, en effet, un précipité insoluble renfermant l'acide végétal combiné à l'oxyde de plomb. On isole ensuite l'acide en soumettant le sel de plomb, purifié par lavage, à l'action de l'acide sulfhydrique gazeux.

Lorsque les principes immédiats peuvent être isolés sans l'emploi de réactifs, on opère de la manière suivante : s'ils sont tous volatils, on les isole par des distillations fractionnées; s'ils sont tous fixes, on les sépare par les cristallisations fractionnées, méthode identique par son principe à celle des distillations. Enfin, si le mélange renferme à la fois des matières volatiles et fixes, on enlève les premières par une simple distillation.

SYNTHÈSE.—La synthèse chimique a pour but la reproduction des principes immédiats par des moyens artificiels.

Quelques exemples isolés de synthèse sont depuis longtemps connus. C'est ainsi qu'on a pu produire l'*urée* en unissant directement l'acide cyanique et l'ammoniaque. Dans ces derniers temps, la synthèse chimique a reçu une grande extension. En variant en effet les méthodes synthétiques, on a reproduit artificiellement un grand nombre de matières organiques, telles que l'alcool vinique, l'acide formique, etc.

ACIDES.

GÉNÉRALITÉS.— Les sucs végétaux renferment un grand nombre d'acides (oxalique, citrique, etc.); le règne animal en fournit également (urique, formique, etc.); mais à côté de ceux-ci vient se placer une longue liste d'acides qui ne se rencontrent pas dans la nature, et qui trouvent leur source dans les réactions variées de la chimie.

Pour reproduire les acides naturels ou en préparer de nouveaux, on peut employer plusieurs procédés :

1° Les agents d'oxydation (acide nitrique, acide chromique);

2° Le mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, qui agit en vertu de l'oxygène naissant qui se forme à chaque instant dans le mélange ;

3° La fermentation qui donne naissance à certains acides (l'acide butyrique, etc.).

La composition des acides est comprise entre des limites fort éloignées. Quelques-uns sont représentés par des formules complexes (l'acide stéarique $= C^{68}H^{68}O^{7}$). D'autres, au contraire, ont des formules très-simples (l'acide formique $= C^{2}H^{2}O^{4}$).

A ces différences dans la composition s'en rattache une autre fort importante dans les propriétés physiques. A mesure que la formule de l'acide s'élève, la solubilité dans l'eau diminue; elle peut même devenir nulle.

Comme les acides minéraux, les acides organiques peuvent être de basicité différente; il en existe en effet qui sont mono, bi, tri, et même quadribasiques. A ces différences dans les capacités de saturation, correspondent des différences dans les propriétés physiques. Ainsi, les acides polybasiques sont tous détruits par la chaleur. Les acides monobasiques sont, au contraire, généralement volatils.

Soumis à l'action d'une température qu'on élève graduellement, quelques acides organiques fixes perdent de l'eau, et se transforment en *acides anhydres*, presque indifférents vis-à-vis des bases, et qui ne peuvent s'unir avec elles qu'après avoir subi une hydratation préalable.

Les acides polybasiques perdent par la chaleur modérée de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforment en acides dérivés de l'acide primitif, qu'on nomme *acides pyrogénés*.

L'*acide sulfurique* détermine souvent la décomposition des acides organiques en leur enlevant de l'eau, nécessaire à leur constitution.

Dans certains cas, il s'unit avec l'acide organique, et forme avec lui un acide *sulfoconjugué*, ou acide double.

L'acide nitrique détruit la plupart des acides organiques en oxydant leur carbone et leur hydrogène, et produisant ainsi de l'eau et de l'acide carbonique. Quelquefois il n'oxyde ces éléments que d'une manière incomplète, et donne un acide plus oxygéné.

Dans certains cas le groupe AzO^4 vient se substituer à un ou plusieurs équivalents d'hydrogène pour donner naissance à des acides azotés.

ACIDE OXALIQUE.—L'acide oxalique se rencontre dans la nature, mais toujours en combinaison avec les bases, et notamment avec la potasse et la chaux. A ces deux états il entre dans la composition de certains végétaux.

Il est blanc, cristallisé, soluble dans 8 parties d'eau froide, et dans une partie d'eau bouillante. Il se dissout aussi dans l'alcool. Il possède une saveur très-acide, sans arrière-goût désagréable, et est inodore. Pris à la dose de 15 à 20 grammes, il est vénéneux.

Cet acide est représenté par la formule C^2O^3,HO. Cristallisé, il contient en outre deux équivalents d'eau de cristallisation, et sa formule s'écrit C^2O^3, HO, 2Aq. Il perd cette eau à une température de 100°; à 180° il est détruit en partie; l'autre partie se sublime. L'acide oxalique se décompose assez facilement sous diverses influences. Traité par l'acide sulfurique, il se dédouble en oxyde de carbone et en acide carbonique.

On prépare généralement l'acide oxalique en attaquant l'amidon par l'acide nitrique étendu de son poids d'eau. (V. *Acide oxalique du Dictionnaire*.)

L'acide oxalique sert dans l'économie domestique pour nettoyer les ustensiles de cuisine, et pour enlever les taches d'encre faites sur le linge. On l'emploie en teinture comme rongeant; c'est-à-dire comme dissolvant des oxydes métalliques.

Il donne naissance avec les bases à des sels bien définis, les oxalates.

Oxalates de potasse. — L'acide oxalique s'unit avec la potasse en plusieurs proportions. Il forme :

1° L'oxalate neutre (KO,C^2O^3,Aq);

2° Le bioxalate, ou sel d'oseille ($KO,HO,2C^2O^3,2Aq$), qui cristallise en prismes rhomboïdaux. Sa saveur est très-acide. Il est soluble dans l'eau froide et beaucoup plus dans l'eau bouillante;

3° Le quadroxalate, qui cristallise en beaux prismes.

Oxalates d'ammoniaque.— L'*oxalate neutre* se présente sous la forme de longs prismes incolores, transparents, inodores, solubles dans l'eau. On le prépare en traitant l'acide oxalique en solution par un léger excès d'ammoniaque.

ACIDE TARTRIQUE.—Cet acide se rencontre dans presque tous les végétaux et dans un grand nombre de fruits, notamment dans le raisin, où il se trouve à l'état de bitartrate de potasse et de tartrate neutre de chaux.

L'acide tartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe. Sa densité = 1,75. Il est inaltérable à l'air, et d'une saveur très-acide, mais agréable. Il est soluble dans l'eau et l'alcool. Sa formule est $C^8H^4O^{10},2HO$. Lorsqu'on le chauffe, il donne naissance à deux acides et forme à 170° l'*acide métatartrique* et à 190° l'*acide isotartrique;* à 200° il perd toute son eau et devient anhydre. Enfin à 300°, on obtient de l'*acide pyrotartrique*, représenté par la formule $C^8H^3O^3,HO$.

L'acide tartrique, $C^8H^4O^{10},2HO$, peut présenter deux variétés complètement identiques par leur forme, leur solubilité, etc., et ne différant que par l'action qu'elles exercent sur la lumière polarisée; en effet l'acide ordinaire dévie à droite le plan de polarisation, tandis que l'autre, l'acide paratartrique le dévie à gauche.

L'acide tartrique s'extrait principalement du tartre des vins. (V. *Acides végétaux, Acide tartrique.*)

On l'emploie dans l'économie domestique pour la préparation de l'eau de Seltz, en teinture comme rongeant, et l'on utilise pour l'argenture des glaces les propriétés réductrices qu'il exerce sur les sels d'argent.

Bitartrate de potasse. — Le bitartrate de potasse ou crême de tartre (KO,HO, $C^8H^4O^{10}$) se présente sous la forme de prismes obliques à base rhombe, d'une saveur acide, très-peu solubles dans l'eau. Une partie de sel se dissout dans 240 parties d'eau froide, et dans 15 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool. Par sa calcination avec un peu de nitre il donne une matière désignée sous le nom de *flux noir*, formée de carbonate de potasse mêlé de charbon. Quand on le calcine avec une assez grande quantité de nitre, il laisse du carbonate de potasse exempt de charbon, et qui porte le nom de *flux blanc*. On obtient le bitartrate de potasse en purifiant par dissolution et cristallisation le tartre des vins.

Le tartrate neutre de potasse ne présente pas d'intérêt.

Tartrate de potasse et de soude. — Le tartrate double de potasse et de soude (KO,NaO, $C^8H^4O^{10}$,8HO), connu sous le nom *de sel de Seignette*, se présente sous la forme de prismes du système rhomboédrique. On l'obtient en saturant le bitartrate de potasse par du carbonate de soude, et en soumettant le produit à plusieurs cristallisations.

Tartrate de potasse et d'antimoine ou Émétique. — Ce composé, connu des anciens chimistes sous le nom de *tartre stibié*, a pour formule Sb^2O^3, KO,$C^8H^4O^{10}$ + 2HO. Il cristallise en octaèdres d'une saveur désagréable, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans deux fois leur poids d'eau bouillante. On le prépare en faisant bouillir un mélange de 3 parties d'oxyde d'antimoine, et de 4 parties de bitartrate de potasse. La liqueur filtrée laisse déposer le tartrate double par refroidissement.

Ce sel est très-employé en médecine comme vomitif; pris à forte dose, c'est un poison énergique.

Tartrate cupro-potassique. — Ce sel dissous et additionné de potasse caustique est employé avec succès dans les laboratoires comme réactif du glucose. On l'obtient en dissolvant du sulfate de cuivre dans une solution de tartrate de potasse rendue très-fortement alcaline.

ACIDE MALIQUE.—Cet acide se trouve dans un grand nombre de fruits et notamment dans les baies vertes du sorbier des oiseaux.

Il se présente sous forme d'aiguilles brillantes; il est fusible à 83°, déliquescent, inodore, incolore et doué d'une saveur fortement acide. Il est assez soluble dans l'alcool.

Sa formule est $C^8H^4O^8$,2HO. Chauffé à 176°, il perd de l'eau, et se convertit en acide fumarique et en acide maléique anhydre. En le maintenant très-longtemps à la température de 140°, on le change en acide paramaléique, C^4HO^3,HO, fusible vers 200° et très-peu soluble dans l'eau.

Pour préparer l'acide malique on fait bouillir le suc des baies du sorbier, étendu de 4 fois son volume d'eau, et on y ajoute peu à peu une solution d'acétate de plomb. La liqueur est filtrée bouillante; le malate de plomb se dépose sous forme d'aiguilles blanches. Ces aiguilles tenues en suspension dans l'eau distillée, sont traitées par l'hydrogène sulfuré qui met l'acide malique en liberté. La dissolution filtrée est évaporée dans le vide.

L'acide malique forme avec les bases des sels peu importants.

ACIDE CITRIQUE.—Cet acide se rencontre dans la plupart des fruits, et notamment dans les citrons.

Il cristallise sous forme de prismes à quatre pans, transparents, très-acides, solubles dans la moitié de leur poids d'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, solubles aussi dans l'alcool. La formule qui représente la composition de ces cristaux est $C^{12}H^8O^{14}$, 2 HO ; à 100°, ils perdent un équivalent d'eau, et se déshydratent complétement à 120° environ. Ils commencent à se décomposer à 175°.

On extrait l'acide citrique soit du jus de citron, soit de celui des groseilles à maquereau. (V. *Acides vegetaux*, *Acide citrique.*) On l'emploie dans la teinture, et on s'en sert en plarmacie pour préparer les citrates de fer, de magnésie, etc. Sa saveur acide et agréable le fait employer pour la confection des limonades. On utilise en photographie les propriétés réductrices qu'il possède vis-à-vis de certains oxydes.

ACIDE LACTIQUE.—L'acide lactique est un liquide sirupeux, incristallisable, incolore, inodore, très-acide, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Sa densité = 1,22 ; il est représenté par la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, 2HO. Il devient anhydre à 130° ; à 250° il se transforme en un corps cristallisé (lactide), dont la formule est $C^{12}H^8O^8$.

On rencontre l'acide lactique dans presque tous les liquides de l'économie animale, et dans presque tous les sucs végétaux ; mais on le prépare en grande quantité par le procédé suivant : On fait un mélange de 2 litres de lait écrémé, de 200 grammes de craie en poudre, et de 250 grammes de glucose. On fait fermenter le tout à 25 ou 30°. Il se forme du lactate de chaux, que l'on fait cristalliser en évaporant la liqueur filtrée. Le lactate de chaux, purifié par plusieurs cristallisations et traité par l'acide oxalique, donne de l'acide lactique pur.

Lactate de fer. — Ce sel a pour formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, 2 FeO + 6HO. On le prépare en décomposant le lactate de chaux par le sulfate de protoxyde de fer. Il se dépose sous forme de petits cristaux d'un blanc verdâtre. Ce sel est employé en médecine.

ACIDE FORMIQUE. — L'acide formique, ainsi nommé parce qu'il fut trouvé dans les fourmis rouges, est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, cristallisable au-dessous de 0°, et représenté par la formule C^2HO^3,HO. Sa densité = 1,23. Il bout à 100°, et sa vapeur brûle à une température plus élevée, en produisant une flamme bleue. Il est très-corrosif, et agit sur la peau comme le ferait l'acide azotique concentré. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau. A la température de l'ébullition, sa dissolution réduit à l'état métallique les sels d'argent et de mercure.

Pour le préparer, on met dans une cornue de grande capacité parties égales de glycérine et d'acide oxalique, et le dixième du poids total d'eau. On soumet pendant plusieurs heures ce mélange à une température de 100° environ, puis on ajoute de l'eau, et on distille en ajoutant de nouvelles quantités d'eau, jusqu'à ce que le liquide distillé ne soit plus acide. Celui-ci est saturé par du carbonate de plomb. Il se forme ainsi du formiate de plomb qui, purifié par cristallisation, est traité à chaud par l'hydrogène sulfuré, qui met l'acide formique en liberté.

On prépare aussi l'acide formique en traitant le sucre par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

L'acide formique s'unit avec les bases, et forme des sels, tous solubles dans l'eau, mais n'ayant aucun emploi dans les arts.

ACIDE ACÉTIQUE. — L'altération que subissent au contact de l'air les liquides provenant du règne végétal ou animal donne presque toujours lieu à la formation d'une certaine quantité d'acide acétique. Les liquides spiritueux, soumis à l'oxydation, subissent surtout cette transformation; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du vinaigre ordinaire. La distillation du bois donne aussi de l'acide acétique que l'on désigne à l'état impur sous le nom d'*acide pyroligneux*.

L'acide acétique peut être obtenu anhydre ($C^4H^6O^6$); sous cette forme, il constitue un liquide très-mobile, très-réfringent, parfaitement incolore, d'une odeur forte et agréable. Sa densité égale 1,07. Il bout à 137°. Au contact de l'eau, il tombe d'abord au fond du vase, puis finit par s'hydrater et se dissoudre.

L'acide acétique cristallisable ou monohydraté, $C^4H^3O^3,HO$, est solide au-dessous de 17°. Au-dessus de cette température, c'est un liquide incolore, d'une odeur piquante et caractéristique, d'une saveur très-acide. Il entre en ébullition à 120°. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

On prépare en grand l'acide acétique en oxydant l'alcool directement par l'oxygène de l'air. (V. *Acide acétique du Dictionnaire.*)

L'acide acétique étendu d'eau sert dans l'économie domestique sous le nom de *vinaigre*. Combiné aux diverses bases, il forme des sels dont quelques-uns ont une grande importance dans les arts.

Acétate de potasse.—Ce sel est neutre, gras au toucher, d'un aspect foliacé. Il est déliquescent et très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il peut se combiner avec un second équivalent d'acide, et former un biacétate qui donne par la calcination de l'acide acétique cristallisable.

Acétate d'alumine. — Ce sel est incristallisable et très-soluble dans l'eau. On le prépare en traitant le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb. Il se forme par double décomposition du sulfate de plomb insoluble, et l'acétate d'alumine reste dans la liqueur.

Acétates de cuivre.—On connaît plusieurs acétates de cuivre.—Le sel neutre, appelé *verdet*, se présente sous la forme de beaux cristaux, verts ou bleus, suivant qu'ils se forment à chaud ou à froid, solubles dans 5 parties d'eau bouillante, efflorescents, décomposables par la chaleur. On prépare le verdet en dissolvant le vert-de-gris dans l'acide acétique, et faisant cristalliser.

Le *vert-de-gris* est un mélange d'acétates bibasique et tribasique. On le prépare en exposant à l'air des lames ou de la tournure de cuivre mouillées par du marc de raisin.

Acétates de plomb.—L'acétate neutre de plomb, appelé quelquefois *sel de Saturne*, cristallise en prismes droits rhomboïdaux, doués d'une saveur sucrée, astringente et métallique. Il fond à 190°; se dissout dans les $\frac{2}{3}$ de son poids d'eau froide. On l'obtient en dissolvant la litharge dans l'acide acétique, ou bien en abandonnant au contact de l'air du plomb baigné par cet acide.

L'acétate tribasique de plomb, appelé aussi *extrait de Saturne*, cristallise en aiguilles d'un aspect soyeux, à réaction alcaline. On l'obtient en faisant bouillir une dissolution d'acétate neutre de plomb avec de la litharge. On emploie ce sel en médecine.

ACIDE TANNIQUE OU TANNIN.— Le tannin, $C^{18}H^{5}O^{9},3HO$, est blanc, solide, inodore, d'une saveur extrêmement astringente. Il se dissout dans l'eau et par l'évaporation se dépose à l'état amorphe; lorsqu'il est sec, il se conserve au contact de l'air sans s'altérer. Il se combine avec un grand nombre d'oxydes métalliques ainsi qu'avec les membranes animales. (V. *Tannage.*)

On prépare le tannin en épuisant, dans un appareil à déplacement, la noix de galle en poudre par l'éther du commerce. La solution éthérée évaporée donne le tannin.

ACIDES GALLIQUE ET PYROGALLIQUE. — Lorsqu'on abandonne le tannin au contact de l'air, il perd de l'acide carbonique et se transforme en acide gallique, $C^{7}HO^{3},3HO$, qui se présente sous la forme d'aiguilles blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, décomposables par la chaleur, réduisant certains sels métalliques, et qui, chauffées à 210°, donnent un acide nouveau : l'acide pyrogallique, $C^{6}H^{3}O^{3}$, sublimable en paillettes blanches et brillantes.

ACIDE BUTYRIQUE.—L'acide butyrique ou acide du beurre rance,

est liquide, incolore, doué d'une odeur désagréable, qui est celle du beurre fort, et d'une saveur très-acide et brûlante. Sa densité = 0,96. Il bout à 164°, est soluble dans l'eau et l'alcool, et dissout les corps gras neutres. L'acide butyrique concentré attaque la peau comme les acides les plus énergiques. On peut l'obtenir à l'état anhydre.

L'acide butyrique monohydraté, $C^8H^7O^3,HO$, se combine avec les bases et forme des sels peu importants.

On prépare cet acide en soumettant à la fermentation les matières amylacées ou sucrées, en présence de matières azotées, telles que le fromage blanc, qui commencent à subir la putréfaction. Il se forme d'abord de l'acide lactique, puis ce dernier se décompose en acide butyrique. Cette réaction peut se mettre sous la forme de l'équation suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 4CO^2 + 4H.$$

ACIDE VALÉRIANIQUE.—L'acide valérianique hydraté, $C^{10}H^9O^3,HO$, est un liquide incolore, d'une saveur âcre et piquante, d'une densité = 0,94, et bouillant à 175°. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

On le prépare en chauffant à 200° un mélange d'une partie d'alcool amylique et de 10 parties de chaux potassée. La masse est délayée dans l'eau, saturée par l'acide sulfurique et distillée. Cet acide se rencontre à l'état naturel dans la valériane.

ACIDE CAPRIQUE. — L'acide caprique, $C^{20}H^{19}O^3,HO$, est solide, incolore, d'une saveur acide et piquante, d'une odeur désagréable ; il fond à 118°. A l'état naturel, il se trouve dans le suint de bouc. On le prépare artificiellement au moyen de l'huile de coco.

ACIDE SUCCINIQUE.—L'acide succinique, $C^8H^4O^6,2HO$, cristallise en prismes doués d'une saveur acide, inodores, solubles dans l'eau, fusibles à 180°, distillant à 235°.

On obtient l'acide succinique dans la distillation sèche du succin ou ambre jaune; mais le moyen le plus avantageux pour le préparer consiste à faire fermenter un mélange de malate de chaux et de fromage blanc. La masse obtenue, traitée par l'acide sulfurique, portée à l'ébullition, filtrée, évaporée, laisse déposer des cristaux d'acide succinique. Cet acide forme avec l'ammoniaque un sel que l'on emploie comme réactif propre à déceler la présence du fer.

ACIDE BENZOÏQUE. — Il se rencontre à l'état naturel dans la résine de benjoin. Il est blanc, solide, cristallisé en aiguilles, inodore,

fusible à 120°, volatil à 145°, peu soluble dans l'eau, et beaucoup plus dans l'alcool et l'éther. Sa formule est $C^{14}H^{5}O^{3}$, HO.

On extrait l'acide benzoïque du benjoin, en chauffant légèrement cette résine dans une capsule recouverte d'un cône en carton. L'acide benzoïque se sublime et se dépose sur les parois de ce cône. On prépare encore l'acide benzoïque en décomposant par les acides l'acide hippurique.

ACIDE CINNAMIQUE.—Il se trouve à l'état naturel dans le baume du Pérou. Cet acide, $C^{18}H^{7}O^{3}$, HO, est solide, peu soluble dans l'eau froide, fusible à 129°, volatil à 300°.

On prépare l'acide cinnamique en chauffant le baume du Pérou avec de la potasse. Le cinnamate de potasse formé est dissous dans l'eau, et traité par un acide qui met l'acide cinnamique en liberté.

ACIDE PHÉNIQUE. — Cet acide, $C^{12}H^{6}O^{2}$, se trouve dans les huiles provenant de la distillation du goudron de houille.

C'est un corps blanc, solide, cristallisé, fusible vers 36°, et se volatilisant à 188° sans décomposition. Sa densité = 1,06 ; peu soluble dans l'eau, il l'est au contraire en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il se combine avec les alcalis.

ACIDE PICRIQUE. — L'acide picrique ou phénique trinitré, $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$, est solide, cristallisé en lamelles rectangulaires jaunes, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est très-amère. Chauffé lentement, il se volatilise, mais porté brusquement à une température élevée, il détone.

On prépare cet acide en faisant agir 7 parties d'acide azotique sur une d'huile de goudron de houille. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'acide picrique qu'on purifie par cristallisation. On les emploie pour la teinture de la soie et de la laine.

ACIDE HIPPURIQUE. — Cet acide, $C^{18}H^{8}AzO^{5}$, HO, se rencontre dans l'urine des herbivores. Il forme des cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Il est décomposable par la chaleur et par les acides; l'acide benzoïque se retrouve parmi les produits de cette décomposition.

ACIDE URIQUE. — L'acide urique, $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6}$, se présente sous la forme de lames cristallines, blanches, douces au toucher, inodores, insipides. Il est très-peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'éther.

Cet acide se rencontre en quantités assez notables dans l'urine des mammifères carnassiers.

ACIDE STÉARIQUE.—Nous verrons plus tard que lorsqu'on soumet les graisses neutres animales ou végétales à l'action des alcalis ; lorsqu'en un mot on les *saponifie*, elles se dédoublent en un corps particulier, le même pour toutes, que l'on nomme *glycérine*, et en un *corps gras acide* correspondant à la graisse neutre employée. C'est ainsi que la stéarine du suif de mouton fournit l'acide stéarique; la margarine, l'acide margarique, etc.

L'acide stéarique est incolore, insipide, inodore, cristallisé, fusible à 69°, volatil à une température plus élevée, mais avec décomposition partielle. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

On prépare l'acide stéarique en traitant le suif par la soude ou la potasse. Le savon résultant de cette action est dissous dans l'eau chaude, puis traité par l'acide chlorhydrique bouillant, qui en sépare l'acide stéarique impur que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. (V. *Éclairage par les corps gras* et *Savons.*)

ACIDE MARGARIQUE. — L'acide margarique, $C^{34}H^{34}O^{4}$, est solide, cristallisé, fusible à 60°. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther ; on peut le distiller en petite quantité sans qu'il subisse d'altération sensible.

On l'extrait le plus souvent de l'huile d'olive. Pour cela, on saponifie cette huile; on dissout le savon, on traite la dissolution par le chlorure de calcium, qui précipite le margarate de chaux ; celui-ci est lavé, puis décomposé par l'acide chlorhydrique.

ACIDE PALMITIQUE.—Cet acide est incolore, inodore, insipide, solide, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Il fond à 62° ; et, à une température plus élevée, bout et se volatilise sans décomposition.

On extrait l'acide palmitique de l'huile de palme par un traitement semblable aux précédents.

ACIDE OLÉIQUE.—L'acide oléique, $C^{36}H^{34}O^{4}$, est liquide, incolore, transparent, plus léger que l'eau, inodore, insipide ; à 4°, il devient solide. Il peut être distillé sans altération, est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Au contact de l'air l'acide oléique s'oxyde rapidement et se transforme en acide oxyoléique. On extrait l'acide oléique de l'huile d'olive. L'industrie en prépare de grandes quantités comme produit dérivant de la fabrication des bougies.

ACIDE ÉLAÏDIQUE.—On l'obtient en faisant agir l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses sur l'oléate de baryte.

L'acide élaïdique est fusible à 44°, soluble dans l'alcool et l'éther.

ACIDE RICINOLÉIQUE. — Cet acide est visqueux, fusible à 18° ou 20°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. On l'extrait de l'huile de ricin.

ACIDE SÉBACIQUE. — Cet acide se présente sous la forme de cristaux blancs, nacrés, très-peu solubles dans l'eau froide, et très-solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et les huiles grasses. Il fond à 127°, et distille sans altération. Traité par l'acide nitrique, il se transforme en acide succinique. Sa formule est $C^{10}H^{8}O^{3},HO$.

TABLEAU DES PRINCIPAUX ACIDES VOLATILS

NOMS DES ACIDES.	FORMULES	DENSITÉ.	DENSITÉ DE VAPEUR	POINT D'ÉBULLITION.	POINT DE FUSION.
Acétique......	$C^{4}H^{3}O^{3}, HO$	1,063	2,09	120°	»
Acrylique.	$C^{6}H^{3}O^{3}, HO$	»	»	au-dessous de 100°	»
Adipique......	$C^{6}H^{4}O^{3}, HO$	»	»	»	130°
Angélique.	$C^{10}H^{7}O^{3}, HO$	»	»	190°	45°
Anisique.	$C^{16}H^{7}O^{5}, HO$	»	»	»	175°
Benzoïque... .	$C^{14}H^{5}O^{3} HO$	»	4.27	239°	120°
Butyrique.....	$C^{8}H^{7}O^{3}, HO$	0,988	3,7	164°	»
Campholique..	$C^{20}H^{17}O^{3}, HO$	»	6,06	250°	80°
Caprique......	$C^{20}H^{19}O^{3}, HO$	»	»	»	27°
Caproïque.	$C^{12}H^{11}O^{3}, HO$	0,922	4.26	198°	»
Caprylique. ...	$C^{16}H^{15}O^{3}, HO$	0,99	5.31	236°	15°
Cérotique......	$C^{54}H^{53}O^{3}, HO$	»	»	»	78°
Cinnamique...	$C^{18}H^{7} O^{3}, HO$	0,195	»	293°	129°
Coccinique....	$C^{28}H^{25}O^{3}, HO$	»	»	»	35°
Coumarique...	$C^{18}H^{7} O^{3}, HO$	»	»	»	vers 190°
Cuminique. ...	$C^{20}H^{11}O^{3}, HO$	»	»	254°	au-dessus de 100°
Élaïdique......	$C^{36}H^{33}O^{3}, HO$	»	»	»	45°
Éthalique......	$C^{32}H^{31}O^{3}, HO$	plus léger que l'eau.	»	»	62°
Formique......	$C^{2}HO^{3}, HO$	1,235	2,125	100°	»
Fumarique....	$C^{4}HO^{3}, HO$	»	»	au-dess. de 200°	»
Gaulthérique..	$C^{16}H^{7}O^{5}, HO$	1.18	5,42	222°	»
Laurique......	$C^{24}H^{23}O^{3}, HO$	0.883	»	»	43°
Margarique....	$C^{34}H^{33}O^{3}, HO$	»	»	»	60°
Myristique.....	$C^{28}H^{27}O^{3}, HO$	»	»	»	49°
Œnanthylique .	$C^{14}H^{13}O^{3}, HO$	»	»	148°	»
Oléique........	$C^{36}H^{33}O^{3}, HO$	»	»	»	4°
Pélargonique. .	$C^{18}H^{17}O^{3}, HO$	»	»	260°	»
Salycileux.....	$C^{14}H^{5}O^{3}, HO$	1,173	4,276	196°	—20°
Salycilique. ...	$C^{14}H^{5}O^{3}, HO$	»	»	»	158°
Sébacique.	$C^{10}H^{8}O^{3}, HO$	1,131	»	»	127°
Stéarique......	$C^{36}H^{35}O^{3}, HO$	»	»	»	69°
Térébenzique..	$C^{14}H^{6}O^{3}, HO$	»	»	»	169°
Toluique.......	$C^{16}H^{7}O^{3}, HO$	»	»	»	»
Valérique......	$C^{10}H^{9}O^{3}, HO$	0,937	3,68	175°	»

ACIDES NON VOLATILS

NOMS DES ACIDES.	FORMULES.	DENSITÉ.	POINT DE FUSION.
Aconitique.........	$C^{12}H^{3}O^{9}, 3HO$	»	140°
Aspartique. actif...	$C^{8}H^{7}AzO^{8}$	1,661	»
Aspartique. inactif.		1,663	»
Camphorique.......	$C^{20}H^{14}O^{6}, 2HO$	»	70°
Citraconique.	$C^{10}H^{6}O^{8}$	»	80°
Citrique............	$C^{12}H^{5}O^{11}, 3HO$	»	»
Gallique............	$C^{7}HO^{3}, 3HO$	»	»
Hippurique.........	$C^{18}H^{9}AzO^{6}$	1,308	à une douce chaleur.
Indigotique.	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{6}$	»	facilement fusible.
Lactique..........	$C^{12}H^{12}O^{12}$	1,215	liquide à la temp. ordin.
Malique............	$C^{8}H^{4}O^{8}, 2HO$	»	83°
Oxalique...........	$C^{2}O^{3}, HO$	»	98°
Picrique............	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$	»	»
Succinique.........	$C^{8}H^{4}O^{6}, 2HO$	»	180°
Tannique...........	$C^{18}H^{5}O^{9}, 3HO$	»	»
Tartrique...........	$C^{8}H^{4}O^{10}, 2HO$	1,75	entre 170° et 180°
Urique.............	$C^{10}H^{2}Az^{4}O^{4}, 2HO$	»	»

AMIDES.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche la plupart des sels ammoniacaux organiques, on obtient une matière azotée, parfaitement définie, qui ne diffère du sel ammoniacal employé que par la perte des éléments de l'eau, et qui, mise au contact de l'eau, régénère au bout d'un certain temps le sel qui lui a donné naissance. Ces corps sont connus sous le nom générique d'*amides*.

On divise les amides en deux grandes classes, les amides neutres dérivées des sels neutres, et les amides acides dérivées des sels acides.

Les amides neutres se préparent par différents procédés : 1° par la distillation des sels neutres ammoniacaux; 2° par l'action de l'ammoniaque liquide sur les éthers des acides correspondants à l'amide; 3° par l'action du gaz ammoniac sec sur certains acides anhydres; 4° par l'action du gaz ammoniac sur certains corps chlorés.

Les amides sont en général peu solubles dans l'eau froide. Elles sont presque toutes fusibles sans altération, et quelquefois volatiles. L'eau bouillante les transforme toutes en sels ammoniacaux. Les acides étendus exercent la même action.

Amides acides. Lorsqu'on soumet à la distillation sèche du bioxalate d'ammoniaque, il reste dans la cornue un corps azoté, appelé *acide oxamique*, et qui est le type des amides acides. Ces amides peuvent se former aussi quand on fait agir du gaz ammoniac sec sur des acides anhydres.

Quelques corps se rattachent par analogie aux amides. Ce sont les suivants :

Anilides. Si l'on soumet à la distillation sèche les sels à base d'aniline, on obtient des corps azotés analogues aux amides, et que l'on nomme anilides.

Hydramides. Quelques huiles volatiles, mises en contact avec l'ammoniaque, dégagent de l'eau, et donnent naissance à des corps azotés, qu'on appelle *hydramides.*

Nitriles. On désigne sous ce nom générique des corps qu'on obtient en enlevant deux équivalents d'eau aux amides neutres.

Imides. — Soumises à la distillation, les amides acides donnent de nouvelles matières, dites *imides,* qui correspondent aux *nitriles.*

OXAMIDE. — L'oxamide, $C^2H^2AzO^2$, se produit quand on soumet à la distillation l'oxalate neutre d'ammoniaque. Cette substance est blanche, insipide, inodore, neutre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. On la prépare plus facilement en traitant l'éther oxalique par l'ammoniaque.

ASPARAGINE. — L'asparagine est l'amide de l'acide malique; elle se trouve à l'état naturel dans les jeunes pousses d'asperges, et dans certaines légumineuses.

Cette substance forme de beaux cristaux transparents, durs, cassants, d'une densité = 1,5, inodores, presque insipides, et inaltérables à l'air. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais l'est davantage dans l'eau bouillante. Elle a pour formule $C^8H^8Az^2O^6$. Les acides la dissolvent et la transforment à chaud en acide aspartique. Les alcalis agissent de même.

TABLEAU DES PRINCIPALES AMIDES

AMIDES NEUTRES.	FORMULES	DENSITÉ.	POINT DE FUSION.	POINT D'ÉBULLITION.
Acétamide......	$C^4H^5AzO^2$	»	78°	221°
Benzamide.	$C^{14}H^7AzO^2$	»	115°	»
Butyramide.....	$C^8H^9AzO^2$	»	115°	»
Cinnamide......	$C^{18}H^9AzO^2$	»	»	»
Cuminamide....	$C^{20}H^{13}AzO^2$	»	»	»
Cyanamide.....	$C^2H^2Az^2$	»	40°	»
Lactamide......	$C^{12}H^{14}Az^2O^8$	»	»	»
Malamide.......	$C^8H^8Az^2O^6$	1,52	»	»
Margaramide. ..	$C^{34}H^{35}AzO^2$	»	60° environ	»
Mucamide.	$C^{12}H^{12}Az^2O^{12}$	1,589	»	»
Oxamide.	$C^2H^2AzO^2$	»	»	sublimable à une douce chaleur.
Salycilamide....	$C^{14}H^7AzO^4$	»	»	»
Sulfobenzamide.	$C^{14}H^7AzS^2$	»	»	»
Valéramide.....	$C^{10}H^{11}AzO^2$	»	au-desaus de 100°	»

NITRILES.	FORMULES.	DENSITÉ.	POINT D'ÉBULLITION.
Acétonitrile............	C^4H^3Az	»	77°
Benzonitrile............	$C^{14}H^5Az$	1,007	191°
Butyronitrile...........	C^8H^7Az	0,795	118°
Caproïnitrile...........	$C^{12}H^{11}Az$	0,806	146°
Cumonitrile............	$C^{20}H^{11}Az$	0,765	239°
Métacétonitrile.........	C^6H^5Az	0,78	82°
Valéronitrile...........	$C^{10}H^9Az$	0,81	125°

HYDRAMIDES.	FORMULES.	POINT DE FUSION.
Anishydramide................	$C^{48}H^{24}Az^2O^6$	»
Benzhydramide................	$C^{42}H^{18}Az^2$	110°
Cinnhydramide................	$C^{54}H^{24}Az^2$	»
Furfuramide..................	$C^{30}H^{12}Az^2O^6$	»

AMIDES ACIDES.	FORMULES.
Acide carbamique..................	$C^2H^3AzO^3$, HO
— camphoramique..............	$C^{20}H^{16}AzO^5$, HO
— lactamique..................	$C^{12}H^{12}AzO^9$, HO
— oxamique....................	$C^4H^2AzO^5$, HO
— tartramique.................	$C^8H^6AzO^9$, HO

IMIDES.	FORMULES.	POINT DE FUSION.
Camphorimide................	$C^{20}H^{15}AzO^4$	»
Phtalimide....................	$C^{16}H^5AzO^4$	»
Succinimide...................	$C^8H^5AzO^4$	210°

ALCALIS ORGANIQUES.

GÉNÉRALITÉS.—Sous le nom d'alcalis organiques, on désigne une classe nombreuse de corps jouissant de propriétés alcalines, et capables de s'unir avec les acides pour former des sels bien définis. Le règne végétal possède une certaine quantité d'alcalis organiques naturels tout formés, mais les réactions chimiques en fournissent un bien plus grand nombre qu'on désigne sous le nom d'*alcaloïdes artificiels*.

Les alcalis organiques sont : les uns solides et fixes (quinine), les autres solides et volatils (cinchonine), les autres liquides et volatils (nicotine). Les premiers peuvent cristalliser en général; ils ont tous une saveur amère, et exercent sur l'économie une action toxique.

Pour extraire les alcalis organiques naturels des végétaux, on traite le suc par une base qui met l'alcaloïde en liberté. On dissout ensuite celui-ci dans l'alcool ou mieux dans l'éther.

Si l'alcali est volatil, on traite la plante elle-même par une lessive de potasse et on distille.

Quant aux alcalis organiques artificiels, on peut les préparer par un assez grand nombre de moyens, parmi lesquels nous citerons les trois suivants, qui sont presque toujours employés :

1° La distillation de certaines matières animales ou végétales picoline, quinoléine);

2° L'action de la potasse concentrée sur certaines matières organiques (aniline);

3° L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur les hydrocarbures nitrés, les aldéhydes (toluidine, thialdine).

Action de la chaleur sur les alcalis organiques. — La chaleur détruit presque toujours en totalité les alcalis fixes en donnant naissance à des gaz carburés et à des vapeurs ammoniacales; il en est plusieurs cependant qui, soumis à une température élevée, ne sont que partiellement décomposés, et donnent un nouvel alcaloïde volatil et liquide.

Actions des réactifs. — Les acides minéraux ou organiques et les alcalis, même concentrés, n'ont pas d'action décomposante sur les alcalis organiques.

Le chlore, le brôme et l'iode peuvent se substituer à l'hydrogène qui entre dans la constitution de l'alcaloïde et former ainsi des chlorhydrates, brômhydrates, iodhydrates de nouvelles bases chlorées, brômées ou iodées.

NICOTINE. — La nicotine, $C^{20}H^{14}Az^{2}$, s'extrait du tabac.

C'est une substance liquide, oléagineuse, incolore, d'une odeur âcre, d'une saveur brûlante; sa densité $= 1,02$. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, et bout à 250°.

Au contact de l'air, elle brunit et subit une légère altération. Elle se combine avec tous les acides, et donne des sels déliquescents, solubles dans l'alcool. Elle est très-vénéneuse. Son action sur l'économie ne peut être comparée qu'à celle de l'acide prussique. (V. *Tabacs*.)

CONINE.—La conine, $C^{16}H^{16}Az$, s'extrait de la ciguë. C'est un liquide huileux, dont la densité $= 0,89$, incolore, doué d'une odeur désagréable et pénétrante, bouillant à 170°, s'altérant au contact de l'air, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther en

toutes proportions. La conine est très-vénéneuse. On la prépare en distillant les semences de ciguë avec de la potasse; le liquide distillé est traité par l'acide sulfurique, qui forme du sulfate de conine; on évapore jusqu'à cristallisation, et l'on reprend par l'alcool qui dissout seulement le sulfate de conine.

ANILINE. — Cet alcaloïde, $C^{12}H^{7}Az$, est liquide, incolore, soluble en petite quantité dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité $= 1,03$, elle bout à 182°, sans altération. Elle possède une odeur forte et une saveur brûlante. Elle est attaquée par le chlore, le brôme et l'iode, et donne de nouvelles bases chlorées, brômées et iodées. L'air l'altère et la résinifie.

On prépare ordinairement l'aniline en traitant à une assez forte chaleur l'indigo par la potasse caustique en excès. On l'obtient encore en soumettant la benzine nitrée (nitro-benzine) à l'action de l'hydrogène naissant.

MORPHINE. — La morphine, $C^{34}H^{19}AzO^{6}$, se rencontre dans les plantes de la famille des papavéracées, associée à un assez grand nombre d'autres bases organiques, telles que la codéine, la narcotine, la papavérine, etc.

La morphine se présente sous la forme de prismes, contenant 2 équivalents d'eau qu'ils perdent à 100°, inaltérables à l'air, fusibles à une température assez basse, très-peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Elle est incolore, inodore, et possède une saveur très-amère, et des propriétés toxiques d'une grande énergie. La morphine s'extrait de l'opium. (V. *Alcalis végétaux.*)

Chlorhydrate de morphine.—Ce sel cristallise en houppes d'un aspect soyeux, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, d'une saveur amère. On le prépare en traitant directement la morphine par l'acide chlorhydrique, et en faisant cristalliser.

Sulfate de morphine. — Le sulfate de morphine s'obtient en traitant la morphine par l'acide sulfurique étendu.

CODÉINE.—La codéine, $C^{35}H^{20}AzO^{5}$, cristallise en octaèdres contenant 2 équivalents d'eau. A 100° elle devient anhydre, et à 150° elle entre en fusion. Elle est soluble dans 80 parties d'eau froide, et dans 20 parties d'eau bouillante. La codéine s'extrait de l'opium où elle accompagne la morphine.

QUININE. — La quinine, $C^{20}H^{12}AzO^{2}$, qui, avec la cinchonine, est l'alcali le plus important des écorces de quinquina, est solide, cristallisée, et contient 3 équivalents d'eau qu'elle perd à 120°. Elle est peu soluble dans l'eau froide ou bouillante, et l'est davantage dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est très-amère.

Distillée avec la potasse, elle se décompose en donnant naissance à une base liquide, la quinoléine ($C^{18}H^{7}Az$).

Sulfates de quinine. — La quinine se combine en plusieurs proportions avec l'acide sulfurique. Le sulfate bibasique $(C^{20}H^{12}AzO^{2})^{2}, SO^{3} + 8Aq$, est le sel employé en médecine. Il cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, très-peu solubles dans l'eau froide, et un peu plus solubles dans l'eau bouillante.

CINCHONINE. — La cinchonine, $C^{20}H^{12}AzO$, cristallise en gros prismes incolores, inodores, presque insipides, très-peu solubles dans l'eau et dans l'éther, volatils sans décomposition. Les propriétés fébrifuges de la cinchonine sont beaucoup moins prononcées que celles de la quinine, aussi ses usages sont-ils restreints.

STRYCHNINE.—La strychnine ($C^{44}H^{24}Az^{2}O^{8}$), qu'on extrait de la noix vomique, cristallise en octaèdres, d'une amertume insupportable, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther. Elle n'est ni fusible, ni volatile.

La strychnine est un poison extrêmement violent. Elle est employée à très-petites doses, en médecine, à l'état de sulfate ou de chlorhydrate.

BRUCINE.—La brucine qui accompagne toujours la strychnine a pour formule ($C^{46}H^{26}A^{2}O^{8}$) à l'état anhydre. Mais quand elle est cristallisée, elle contient 8 équivalents d'eau qu'elle peut perdre à une température peu élevée. Elle forme de beaux cristaux prismatiques à base rhomboïdale, très-solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau. (V. *Alcalis végétaux.*)

URÉE.—L'urée est représentée par la formule $C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2}$. On la rencontre dans l'urine de tous les mammifères, quelquefois même en très-grande quantité.

Elle cristallise en prismes incolores, transparents, inodores, doués d'une saveur fraîche et amère, et neutres aux réactifs colorés. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et l'alcool, et fusibles à 120°. Soumis à l'action d'une température plus élevée, ils se détruisent.

L'urée se combine avec les acides nitrique, oxalique et chlorhydrique, et avec certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de mercure et l'oxyde d'argent.

On prépare l'urée par plusieurs procédés ; le plus économique consiste à évaporer l'urine. Quand celle-ci est suffisamment concentrée, on la traite par l'acide nitrique, qui forme des cristaux de nitrate d'urée qu'on purifie par cristallisation, et par filtration sur le noir animal. La solution de ces cristaux est traitée par du

carbonate de baryte artificiel, filtrée et évaporée. Le nitrate de baryte cristallise, et l'urée reste dans les eaux-mères. On la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'urée que l'on rencontre toute formée dans la nature peut aussi être reproduite artificiellement; voici le procédé donné par M. Wœhler pour y parvenir : 28 parties de cyanoferrure de potassium sont mélangées à 14 parties d'oxyde de manganèse, le tout en poudre très-fine. On calcine le mélange sur une plaque de tôle. La masse calcinée est lessivée à froid, puis on traite la dissolution par 20,5 parties de sulfate d'ammoniaque sec. On évapore au bain-marie. Le sulfate de potasse qui se dépose est enlevé à mesure qu'il se forme. Quand tout le liquide est évaporé à siccité, le résidu est repris par l'alcool, qui ne dissout que l'urée, et l'abandonne par refroidissement à l'état de cristaux.

SUCRE DE GÉLATINE. — Le sucre de gélatine ou glycocolle ($C^4H^5AzO^4$), se rapproche des bases organiques. Il s'unit en effet avec les acides et forme avec eux des sels bien définis.

Le glycocolle est solide, cristallisable, et possède une saveur sucrée; il n'est pas fermentescible. On le prépare en traitant la gélatine ordinaire par 2 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Après une ébullition suffisamment prolongée, on sature le mélange par la craie, on filtre le liquide, et on le fait cristalliser.

ÉTHYLAMINE. — A côté des corps que nous venons d'étudier vient se placer une classe nombreuse de composés, offrant avec l'ammoniaque la plus grande analogie.

Le plus important de ces composés est l'éthylamine, C^4H^7Az. C'est une base énergique, qu'on peut considérer comme de l'ammoniaque AzH^3, dans laquelle le groupe C^4H^5 remplace un équivalent d'hydrogène. $Az\begin{cases}H\\H\\C^4H^5\end{cases}$ Elle est liquide au-dessous de 19°, température à laquelle elle entre en ébullition. Sa densité$=$0,696. Elle est extrêmement caustique, et possède une odeur désagréable et pénétrante.

On la prépare en traitant l'éther brômhydrique ou iodhydrique par le gaz ammoniac. On obtient ainsi un sel d'éthylamine qui, traité par la chaux vive, abandonne l'alcali volatil que l'on condense dans un mélange réfrigérant.

MÉTHYLAMINE. — La méthylamine, $C^2H^5Az = Az\begin{cases}H,\\H,\\C^2H^3,\end{cases}$ est un

corps gazeux, liquéfiable, incolore, doué d'une odeur ammoniacale, qui rappelle en même temps celle du poisson en putréfaction. Sa densité = 1,08. Elle est très-soluble dans l'eau qui en absorbe 1150 fois son volume. Elle est très-alcaline, et forme avec tous les acides des sels bien définis. On l'obtient en chauffant dans un tube scellé à la lampe un mélange d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque et d'éther méthyliodhydrique. Il se forme de l'iodhydrate de méthylamine qui, traité ensuite par de la chaux vive, laisse dégager la méthylamine.

TABLEAU DES PRINCIPAUX ALCALIS ORGANIQUES NATURELS

ALCALIS FIXES.	FORMULES.	POINT DE FUSION.	SUBSTANCES D'OU DERIVE L'ALCALI.
Aconitine...............	$C^{60}H^{47}AzO^{14}$	80°	Aconit âcre.
Brucine...............	$C^{42}H^{26}Az^{2}O^{8}$	105°	Noix vomique.
Caféine...............	$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2}$	178°	Café.
Cinchonine...............	$C^{20}H^{12}AzO$	165°	Quinquina.
Cinchonidine...............	$C^{20}H^{12}AzO$	175°	Id.
Codéine...............	$C^{32}H^{21}AzO^{2}$	150°	Opium.
Delphine...............	»	120°	Staphisaigre.
Ménispermine...............	$C^{18}H^{12}AzO^{2}$	»	Coque du Levant.
Morphine...............	$C^{34}H^{12}AzO^{6}$	»	Opium.
Narcéine...............	$C^{46}H^{29}AzO^{18}$	92°	Id.
Narcogénine...............	$C^{36}H^{12}AzO^{10}$	»	Id.
Narcotine...............	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$	170°	Id.
Papavérine...............	$C^{40}H^{21}AzO^{6}$	»	Id.
Picrotoxine...............	$C^{10}H^{2}O^{4}$	infusible	Coque du Levant.
Pélosine...............	$C^{36}H^{21}AzO^{2}$	indéterminé	Pareira brava.
Pipérine...............	$C^{34}H^{19}AzO^{6}$	vers 100°	Poivre.
Solanine...............	$C^{84}H^{68}AzO^{28}$	fusible	Baies de pomme de terre.
Strychnine...............	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$	n éterminé	Noix vomique.
Thébaïne...............	$C^{32}H^{21}AzO^{6}$	125°	Opium.
Théobromine...............	$C^{14}H^{8}Az^{4}O^{4}$	»	Cacao.
Vératrine...............	$C^{64}H^{21}AzO^{6}$	»	Ellébore.

ALCALIS VOLATILS.	FORMULES.	DENSITÉ.	DENSITÉ de vapeur.	POINT d'ebullition et de fusion.	SUBSTANCES d'où derive l'alcali.
Atropine........	$C^{34}H^{23}AzO^{6}$	»	»	fond à 90°. bout à 140°.	Belladone.
Conine..........	$C^{16}H^{15}Az$	0,88	»	liquide à tempér. ord., bout a 212°.	Ciguë.
Nicotine.........	$C^{20}H^{14}Az^{2}$	1,033	5,607	bout à 250°.	Tabac.
Sparténine.......	$C^{16}H^{18}Az$	»	»	liquide, bout à 287°.	Cytise.

TABLEAU DES PRINCIPAUX ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS

NOMS.	FORMULES.	ÉTAT du corps.	DENSITÉ.	POINT DE FUSION.	POINT D'ÉBULLITION et de volatilisation.
Alanine.	$C^{6}H^{7}AzO^{4}$	solide	»	»	200°
Amarine..........	$C^{42}H^{18}Az^{2}$	solide	»	»	»
Amylamine........	$C^{10}H^{13}Az$	liquide	0,75	»	95°
Amylaniline.......	$C^{22}H^{17}Az$	liquide	»	»	258°
Aniline...........	$C^{12}H^{7}Az$	liquide	1,028	»	182°
Benzidine	$C^{24}H^{12}Az^{2}$	solide	»	108	en partie volatil
Butylamine........	$C^{8}H^{11}Az$	liquide	»	»	70°
Carbothialdine.....	$C^{10}H^{10}Az^{2}S^{4}$	solide	»	»	»
Chloraniline......	$C^{12}H^{6}ClAz$	solide	plus lourd que l'eau	60°	très-volatil
Créatinine..	$C^{8}H^{7}Az^{3}O^{2}$	solide	»	»	»
Cumidine	$C^{18}H^{13}Az$	huileux	0,952	»	225°
Cyanéthine........	$C^{18}H^{12}Az^{2}$	solide	»	190°	280°
Cyaniline..........	$C^{28}H^{14}Az^{4}$	solide	»	210 à 220°	»
Cyanotoluidine. ...	$C^{32}H^{18}Az^{4}$	solide	»	»	»
Cyanocumidine...	$C^{40}H^{22}Az^{4}$	solide	»	»	»
Cyanocodéine.	$C^{40}H^{21}Az^{3}O^{6}$	solide	»	»	»
Cystine.	$C^{12}H^{12}Az^{2}O^{8}S^{4}$	solide	»	Infusible	»
Ethylamine........	$C^{4}H^{7}Az$	liquide	0,696	»	18°5
Ethylaniline.......	$C^{12}H^{11}Az$	huileux	0,954	»	204°
Ethylconine.......	$C^{20}H^{19}Az$	huileux	plus léger que l'eau	»	»
Ethyltoluidine.....	$C^{18}H^{13}Az$	huileux	0,939	»	217°
Ethylpipéridine....	$C^{14}H^{15}Az$	liquide	plus léger que l'eau	»	128°
Ethylamylaniline...	$C^{28}H^{21}Az$	huileux	»	»	262°
Flavine...........	$C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$	solide	»	»	»
Fucusine..........	$C^{20}H^{12}Az^{2}O^{2}$	solide	»	»	»
Furfurine.........	$C^{20}H^{12}Az^{2}O^{6}$	solide	»	au-dessous de 100°	»
Glycocolle........	$C^{4}H^{5}AzO^{4}$	solide	»	190°	»
Iodoquinine.......	$2(C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}), I^{2}$	solide	»	»	»
Mélamine	$C^{6}H^{6}Az^{6}$	solide	»	»	»
Mélaniline.........	$C^{26}H^{13}Az^{3}$	solide	»	120 à 130°	«
Méthylonicotine...	$C^{12}H^{10}Az$	solide	»	»	»
Méthylamine.	$C^{2}H^{5}Az$	gazeux	1,08	»	»
Méthylpipéridine. .	$C^{12}H^{13}Az$	liquide	»	»	118°
Méthyléthylaniline.	$C^{18}H^{13}Az$	huileux	»	»	»
Méthylaniline......	$C^{14}H^{9}Az$	huileux	»	»	192°
Méthyléthylamylamine	$C^{18}H^{19}Az$	huileux	»	»	135°
Naphtylamino.	$C^{20}H^{9}Az$	solide	»	50°	vers 300°
Nitraniline.... ...	$C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$	solide	»	110°	285°
Nitrocumidine.....	$C^{18}H^{12}(AzO^{4})Az$	solide	»	au-dessous de 100°	»
Nitrocodéine......	$C^{36}H^{20}(AzO^{4})AzO^{6}$	solide	»	»	»
Picoline...........	$C^{12}H^{7}Az$	solide	0,955	»	133°
Pipéridine.........	$C^{10}H^{11}Az$	liquide	»	»	106°
Propylamine.	$C^{6}H^{9}Az$	huileux	»	»	»
Quinoléine........	$C^{20}H^{9}Az$	huileux	1,08	»	239°
Sarcosine.........	$C^{6}H^{7}AzO^{4}$	solide	»	au-dessus de 100°	»
Sinnamine........	$C^{8}H^{6}Az^{2}$	solide	»	100°	»
Sinapine..........	$C^{32}H^{23}AzO^{10}$	solide	»	»	»
Thialdine.........	$C^{12}H^{13}AzS^{4}$	solide	1,19	43°	»
Thiosinnamine. ...	$C^{8}H^{8}Az^{2}S^{2}$	solide	»	70°	»
Toluidine.........	$C^{14}H^{9}Az$	solide	plus lourd que l'eau	40°	198°
Urée..............	$C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2}$	solide	»	vers 120°	»

MATIÈRES NEUTRES.

CELLULOSE. — La cellulose, $C^{12}H^{10}O^{10}$, est la partie solide qui constitue les parois des cellules et des vaisseaux chez les plantes. C'est le ligneux pur, débarrassé de substances étrangères. Elle se rencontre aussi chez les animaux des ordres inférieurs.

La cellulose pure, est blanche, solide, diaphane, sa densité égale 1,52, elle est insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, les huiles, soluble dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre. L'eau bouillante la désagrége, et la transforme en dextrine.

La cellulose ne s'altère pas au contact de l'air. L'acide sulfurique concentré la dissout et la transforme en glucose; les acides sous pression conduisent au même résultat. L'acide nitrique concentré attaque la cellulose, et donne naissance à des produits nitrés très-explosibles, analogues au fulmicoton. (V. *Poudre.*)

Les alcalis caustiques n'ont qu'une action très-lente sur la cellulose. Le chlore et les hypochlorites alcalins la détruisent complétement, aussi faut-il modérer l'action de ces agents dans le blanchiment des étoffes et du papier. (V. *Blanchiment.*)

On obtient la cellulose pure en prenant du coton ou du vieux linge, et leur enlevant toutes les matières étrangères qu'ils renferment par des lavages successifs à l'eau, à la potasse étendue, à l'eau chlorée, à l'acide acétique, à l'alcool et à l'éther.

On désigne sous le nom de matière incrustante une matière complexe ou cellulose impure, renfermant outre la cellulose proprement dite, plusieurs produits distincts qu'il est fort difficile de séparer, et qui sont moins riches en oxygène que la cellulose. La matière incrustante possède une grande dureté; c'est elle qui communique aux bois leur densité.

AMIDON. — L'amidon ($C^{12}H^{10}O^{10}$) se trouve sous forme de grains irréguliers, dans les cellules des végétaux. Il se rencontre en grande quantité dans la pomme de terre, dans les semences des légumineuses (haricots, pois, etc.), dans celles des céréales (blé, seigle, etc.), dans certains fruits.

On désigne particulièrement sous le nom de fécule l'amidon extrait de la pomme de terre; mais en réalité, l'amidon et la fécule ne sont qu'une seule et même substance.

L'amidon a l'aspect d'une poudre blanche, insipide inodore, inaltérable à l'air. Sa densité = 1,83. Il est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. L'eau chaude le désagrége, le

gonfle, et en forme une masse transparente et gélatineuse, que l'on connaît sous le nom d'*empois*. On peut aussi obtenir l'empois en traitant l'amidon par les acides ou les alcalis, même en solution étendue. Lorsqu'on traite l'amidon par l'eau bouillante, contenant 2 millièmes de son poids d'acide oxalique, il est modifié et se transforme en dextrine.

Cette transformation de l'amidon en dextrine se produit encore quand on le soumet à la torréfaction, en ne dépassant pas 160°, ou quand on le met en contact avec certains ferments, et notamment avec la diastase[1].

L'acide nitrique concentré forme avec la fécule un composé nitré explosif, la xyloïdine, analogue au fulmicoton. Si l'on opère à chaud, l'amidon est transformé en acide oxalique.

L'iode colore en bleu la solution d'amidon. La coloration bleue ainsi produite disparaît par l'ébullition et reparaît en partie par le refroidissement de la liqueur. (V. *Fécule*, *Amidon*, etc.)

DEXTRINE. — La dextrine, $C^{12}H^{10}O^{10}$, appelée aussi amidon torréfié ou amidon soluble, se présente sous la forme d'une poudre blanche, friable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool concentré. Les acides étendus la convertissent en glucose. Il en est de même de certains ferments, et surtout de la levure de bière. Elle est précipitée de sa solution par divers réactifs, tels que la baryte dissoute dans l'esprit de bois, le chlorure d'étain, etc.

INULINE. — Cette substance se rencontre dans un très-grand nombre de racines. Elle est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, inodore, insipide. Elle diffère de l'amidon en ce qu'elle ne donne pas d'empois avec l'eau bouillante, ni de couleur bleue par l'iode.

LICHÉNINE. — La lichénine se rencontre dans diverses variétés de lichens.

Elle est presque inodore, insipide, un peu soluble dans l'eau froide, et beaucoup plus dans l'eau bouillante. Une solution saturée à chaud de lichénine se prend en gelée par le refroidissement.

[1] *Diastase.* La diastase se produit dans l'orge pendant la germination de ce grain. Elle est blanche, incristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Pour la préparer, on traite l'orge germée par de l'eau à 25° environ qui dissout la diastase. On porte le liquide à 75° pour coaguler une matière albumineuse azotée dissoute en même temps. Après filtration, on traite la dissolution par l'alcool qui précipite la diastase.

Ce ferment agit avec une extrême énergie sur l'amidon. Il en peut transformer 200 parties en dextrine et en glucose.

GOMMES ET MUCILAGES. — Ces substances, qui se rattachent à la cellulose par leur composition chimique, ont la propriété caractéristique de former avec l'eau un liquide épais, visqueux, et d'être insolubles dans l'alcool. Les mucilages se distinguent des gommes proprement dites en ce qu'ils ne se dissolvent pas, et se gonflent seulement dans l'eau bouillante. Toutes ces substances sont représentées par la formule $C^{10}H^{10}O^{10}$.

La gomme arabique, la plus pure parmi les gommes, découle de plusieurs variétés d'acacias. Son poids spécifique $= 1,3$. Elle commence à s'altérer quand on la chauffe à 135°.

La gomme du pays provient des cerisiers, pruniers, etc. Une partie est insoluble dans l'eau.

La gomme de Bassora, qui provient d'un cactus, est presque un mucilage. L'eau n'en dissout que $\frac{1}{100}$.

La gomme adragante provient d'une espèce d'astragale. La moitié de son poids est insoluble dans l'eau.

Il existe une assez grande quantité de graines, telles que celles de lin, de coing, etc., qui donnent des mucilages.

MATIÈRES SUCRÉES.

GLUCOSE.—Le glucose, $C^{12}H^{14}O^{14}$, est la matière sucrée que renferment les fruits, le miel, etc. Il affecte la forme de mamelons, et forme quelquefois des cristaux réguliers. Il est soluble dans les $\frac{4}{3}$ de son poids d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante. Cette solution dévie à droite le plan de polarisation. La saveur de ce corps est à la fois sucrée et légèrement piquante.

A 100°, il fond, perd 2 équivalents d'eau, et par refroidissement forme une masse jaunâtre, qui reprend bientôt à l'air son eau d'hydratation, et cristallise alors en grains mamelonnés. A 140°, il perd encore de l'eau, et se transforme en caramel. Enfin, à une température plus élevée, il se décompose en se charbonnant.

L'acide sulfurique concentré détruit le glucose à chaud, et le transforme en acide ulmique. L'acide chlorhydrique donne la même réaction.

Le glucose réduit un grand nombre de sels métalliques, principalement le tartrate cuprico-potassique alcalin, dont il précipite le cuivre à l'état de protoxyde sous l'influence d'une douce chaleur. Il s'unit avec diverses bases, chaux, baryte, plomb, etc., et forme une combinaison bien définie avec le sel marin.

Les matières sucrées en général et le glucose principalement, soumis à l'influence d'agents spéciaux appelés ferments et dont l'action n'est pas encore bien connue, subissent une transformation qu'on nomme *fermentation*, et donnent naissance à des produits nouveaux. Le glucose peut subir plusieurs sortes de fermentation, mais les plus importantes sont : les fermentations alcoolique, lactique et visqueuse. En décrivant la préparation de l'acide lactique, nous avons vu déjà dans quelles circonstances se produisait la seconde de ces fermentations.

La première se manifeste au contact de la levure de bière. Le glucose se dédouble alors en alcool et en acide carbonique.

Quand le glucose est traité par une dissolution aqueuse, filtrée, bouillante de levure de bière, il s'établit une fermentation particulière dite *fermentation visqueuse*, et le glucose se transforme en une matière filante et visqueuse, analogue à la gomme arabique.

On peut préparer le glucose en traitant le miel ou les fruits secs par l'alcool qui laisse le glucose insoluble, et enlève les autres matières sucrées. Mais l'industrie utilise pour sa fabrication l'action que les acides exercent sur l'amidon. Pour cela on fait bouillir pendant plusieurs heures la fécule dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique. (V. *Sucres*.) La réaction terminée, on sature le liquide par la craie, on décante, on évapore la dissolution.

On obtient des substances analogues au glucose proprement dit lorsqu'on soumet à l'action des acides une matière sucrée. Ces substances sont aussi désignées sous le nom de glucoses.

SUCRE DE CANNE. — Le sucre de canne existe tout formé dans un grand nombre de végétaux; la canne (*Arundo saccharifera*), la betterave, sont parmi ceux-ci les seuls employés pour sa fabrication.

Le sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, cristallise en prismes rhomboïdaux, que l'on désigne vulgairement sous le nom *sucre candi;* dans le sucre ordinaire, les cristaux sont petits et agglomérés. Sa densité $=$ 1,6. Il est soluble dans le tiers de son poids d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool étendu, mais est presque insoluble dans l'alcool anhydre. Il fond à 180° et se change en saccharide incristallisable; à 215° il perd 2 équivalents d'eau, et se transforme en caramel, $C^{12}H^{9}O^{9}$, substance jaune, transparente, très-soluble dans l'eau, mais non fermentescible. Chauffé à une plus forte température, le sucre se décompose et donne divers carbures d'hydrogène. Une dissolution de sucre évaporée

vivement jusqu'à un certain point déterminé, vitreuse, donne par refroidissement une substance légèrement colorée, qui constitue le sucre d'orge ou le sucre de pomme. Cette transpareuce disparaît au bout de quelque temps et le sucre devient opaque, par suite de la formation de cristaux.

L'eau et l'air n'altèrent pas le sucre à la température ordinaire, mais si l'on en fait bouillir longtemps une dissolution, elle se transforme en glucose.

Les acides transforment d'abord le sucre en glucose, puis en acides formique et ulmique. L'acide nitrique concentré l'attaque, et le transforme en acide saccharique, puis en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré et froid forme avec le sucre un acide copulé, que l'ébullition détruit, avec production de charbon; l'acide chlorhydrique liquide ou gazeux l'attaque de même. Le sucre de canne n'exerce aucune action sur les sels de cuivre.

Il n'est pas altéré à la température ordinaire par les alcalis, et peut former avec quelques-uns de véritables sels où il joue le rôle d'un acide. C'est ainsi que l'on connaît des sucrates de plomb, de baryte, de chaux. Sous l'influence de la levure de bière, le sucre est d'abord transformé en glucose, puis celui-ci subit, comme nous l'avons indiqué plus haut, la fermentation alcoolique.

SUCRE INCRISTALLISABLE.—Ce corps, $C^{12}H^{12}O^{12}$, existe dans certains sucs végétaux acides, tels que ceux de groseilles, de prunes, etc. On peut le produire artificiellement en soumettant le sucre de canne à l'action des acides.

Il forme une masse transparente, semblable à la gomme, déliquescente, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

On l'extrait du suc des fruits en saturant d'abord par de la craie les acides libres que celui-ci renferme, filtrant, clarifiant la liqueur par un blanc d'œuf, et évaporant sur un feu doux.

SUCRE DE LAIT.—Le sucre de lait, $C^{12}H^{10}O^{10} + 2Aq$, cristallise en prismes durs, blancs et demi-transparents, solubles dans 5 parties d'eau froide. Exposé à une chaleur de 120° il perd 2 équivalents d'eau; une plus forte chaleur le décompose. Les acides étendus transforment le sucre de lait en glucose.

Soumis à l'action des ferments, il se transforme en glucose, lequel se change en alcool avec dégagement d'acide carbonique.

On le retire du lait écrémé. La liqueur saturée par du carbo-

nate de baryte, filtrée et évaporée, laisse déposer du sucre de lait qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

SORBINE.—Cette matière se rencontre dans les baies du sorbier des oiseaux. Elle est incolore, inodore, et possède une saveur sucrée presque égale à celle du sucre de canne. Elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Elle est très-soluble dans l'eau, et l'est très-peu au contraire dans l'alcool même bouillant.

La sorbine cristallisée a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12},4HO$. Elle ne subit pas la fermentation sous l'influence de la levure de bière.

Pour préparer la sorbine, on expose pendant longtemps à l'action de l'air le suc fermenté des baies du sorbier des oiseaux. On filtre le liquide qui, évaporé à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux de sorbine.

INOSITE. — L'inosite, $C^{12}H^{12}O^{12} + 4Aq$, est une substance d'une saveur franchement sucrée que l'on rencontre dans la chair musculaire. Les cristaux qui la constituent sont peu solubles dans l'alcool ordinaire, insolubles dans l'alcool anhydre et l'éther, mais au contraire très-solubles dans l'eau.

MANNITE. — La mannite, $C^6H^5O^4,2HO$, se trouve toute formée dans la manne, produit d'exsudation de plusieurs espèces de frênes, et notamment du *fraxynus rotundifolia*. Elle se produit aussi en grande quantité dans la fermentation visqueuse du sucre et du glucose.

La mannite cristallise en prismes quadrilatères, minces, incolores et doués d'un éclat soyeux. Elle est très-soluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, plus soluble à chaud. Elle fond à 166°; à une température plus élevée, elle se décompose. Elle se combine avec certaines bases, la baryte, la chaux, etc., et forme avec elles des sels dans lesquels elle joue le rôle d'un acide faible. Elle ne réduit pas les solutions alcalines des sels de cuivre.

Pour l'extraire, on traite la manne par l'alcool bouillant qui dissout la mannite seule, et la laisse cristalliser par refroidissement.

QUERCITE.— Cette substance, dite aussi *sucre de glands*, a pour formule $C^{12}H^{12}O^{10}$. Elle cristallise sous forme de petits prismes durs, inodores, d'une saveur peu sucrée. Elle entre en fusion à 235°, et se sublime presque sans altération. On l'extrait des glands de chêne.

DULCINE. — Cette matière, connue depuis peu de temps, vient de l'île de Madagascar.

Elle cristallise en prismes brillants, incolores, inodores et d'une

saveur peu sucrée. Elle fond à 182°, et se décompose quand on élève la température à 275°. Sa formule est $C^{12}H^{14}O^{12}$.

PHYCITE. — La phycite se rencontre dans une espèce d'algue, le *protococcus vulgaris*. Elle cristallise en prismes rectangulaires, très-solubles dans l'eau, fusibles vers 112°.

On la prépare en faisant bouillir les algues avec de l'eau pendant une journée, filtrant le liquide ainsi obtenu, et en précipitant les matières albumineuses, par l'alcool. La liqueur filtrée et abandonnée au repos laisse déposer des cristaux de phycite.

A côté de ces matières sucrées il en faut citer quelques autres, telles que le mélitose, le tréhalose, le mélezitose, etc., qui ont été récemment découvertes.

ALCOOLS, ÉTHERS ET CARBURES D'HYDROGÈNE CORRESPONDANTS.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCOOLS. — On désignait autrefois sous le nom d'alcool le liquide obtenu par la distillation des vins; mais on a découvert depuis plusieurs substances ayant la plus grande analogie avec l'alcool proprement dit, ou alcool du vin, et pour rappeler leurs propriétés communes, on les a toutes désignées sous le nom d'*alcool*, en rappelant leur origine par un mot supplémentaire. C'est ainsi que l'on a :

L'alcool vinique,	ou alcool ordinaire,
L'alcool méthylique,	ou esprit de bois.
L'alcool amylique,	ou huile de pomme de terre.

Ces matières sont caractérisées de la manière suivante :

1° Traités par un corps oxydant, les alcools perdent 2 équivalents d'hydrogène, gagnent 2 équivalents d'oxygène, et se transforment en un acide. C'est ainsi que l'alcool ordinaire donne naissance à l'acide acétique.

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acetique.}} + 2HO.$$

Mais avant d'arriver à ce point d'oxydation, ils passent par un état intermédiaire, celui d'aldéhyde. L'aldéhyde est un alcool qui a perdu 2 équivalents d'hydrogène sans avoir gagné d'oxygène ; par exemple :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + 2HO.$$

Tout alcool a donc son aldéhyde et son acide dérivés.

2° Les alcools traités par les corps déshydratants perdent un équivalent d'eau et se transforment en éther; par exemple :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - HO = \underbrace{C^4H^5O}_{\text{Ether.}}$$

Lorsque cette action déshydratante acquiert une plus grande énergie, l'éther lui-même perd un nouvel équivalent d'eau, et l'alcool est par suite transformé en un carbure d'hydrogène, dont il diffère par 2 équivalents d'eau.

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - 2HO = \underbrace{C^4H^4}_{\text{Hydrog. bicarboné.}}$$

3° Enfin les alcools forment avec les acides énergiques des combinaisons désignées sous le nom d'*acides viniques*. On pourrait les envisager comme des sels dans lesquels l'éther de l'alcool considéré jouerait le rôle d'une base.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS.—Ainsi que nous venons de le voir, on désigne sous le nom d'*éthers simples* les corps qu'engendrent les alcools lorsqu'on leur enlève un équivalent d'eau.

Sous le nom d'*éthers composés* on désigne les corps provenant de la combinaison d'un équivalent d'éther simple avec un ou plusieurs équivalents d'un acide organique ou inorganique.

Les éthers composés se divisent en deux grandes classes, les éthers *neutres* formés par la réunion d'un éther et d'un acide, équivalent à équivalent, et les éthers *acides* ou acides viniques dans lesquels un équivalent d'éther simple se trouve combiné à 2 équivalents d'acide au moins, et à un équivalent d'eau.

Pour préparer les éthers simples, il suffit de faire agir sur l'alcool correspondant un corps très-avide d'eau ; par exemple l'acide sulfurique concentré, le chlorure de zinc fondu, etc.

Quant aux éthers composés neutres, il existe plusieurs modes pour les préparer. Le plus général est celui-ci : On fait agir sur un sel alcalin contenant l'acide à éthérifier un mélange d'acide sulfurique et de l'alcool choisi d'après la nature de l'éther que l'on veut obtenir. Quelquefois cependant il faut avoir recours à un autre procédé basé sur un phénomène de double décomposition. On fait agir l'éther chlorhydrique de l'alcool choisi sur l'acide à éthérifier. Il se forme de l'acide chlorhydrique, et l'acide s'unit à l'éther simple pour donner un éther composé.

On parvient encore à obtenir des éthers composés neutres en faisant agir directement l'éther simple sur l'acide, en vase clos, et à une température élevée.

Les éthers acides se préparent facilement en traitant les alcools par des acides énergiques.

Action de la chaleur. —Les éthers simples sont tous volatils. Les éthers neutres le sont presque tous. Quant aux éthers acides, la plupart sont détruits par la chaleur.

Action des alcalis. — Les alcalis fixes, surtout à l'aide d'une élévation de température, détruisent tous les éthers composés neutres ou acides en régénérant l'alcool correspondant à l'éther, et en formant un sel avec l'acide éthérifié ; par exemple :

$$\underbrace{C^2O^3,C^4H^5O}_{\text{Ether oxalique.}} + KO,HO = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^3,KO}_{\text{Oxalate de potasse.}}.$$

L'ammoniaque en agissant sur les éthers composés donne des amides correspondant aux acides éthérifiés, tandis que l'alcool est régénéré.

Action du chlore, du brôme et de l'iode. — Ces corps agissent tous sur les éthers, par substitution en remplaçant un ou plusieurs équivalents d'hydrogène, et en donnant naissance à des éthers chlorés, brômés ou iodés.

ALCOOL VINIQUE.—A l'état anhydre, l'alcool est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur agréable, soluble en toutes proportions dans l'eau. On n'est point encore parvenu à le solidifier. Sa densité = 0,79. Il bout à 78°,5 sous la pression normale. La densité de sa vapeur = 1,613. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue d'un faible éclat. Exposé à l'air, il en absorbe l'humidité et s'hydrate peu à peu. Cette absorption cependant ne peut dépasser une certaine limite.

L'alcool est représenté par la formule $C^4H^6O^2$. L'oxygène en présence des corps divisés, tels que le noir de platine ou des ferments naturels, le transforme d'abord en aldéhyde, $C^4H^4O^2$, puis en acide acétique, $C^4H^4O^4$. Le chlore en agissant sur l'alcool donne naissance à des produits très-complexes, qui sont des huiles chlorées, et enfin à du chloral ($C^4HCl^3O^2$). Le brôme agit de la même manière, mais moins énergiquement. L'iode attaque aussi l'alcool, mais avec le concours de la chaleur. L'acide sulfurique donne avec l'alcool soit de l'éther, soit de l'acide sulfovinique, suivant les conditions dans lesquelles on se place. L'acide nitrique l'oxyde avec rapidité; la réaction est vive, et donne lieu à un dégagement de chaleur. Il se forme dans ce cas de l'éther nitrique ou nitreux, et des acides oxalique et acétique.

L'alcool précipite un grand nombre de sels de leurs dissolutions aqueuses. Il peut se combiner avec d'autres, tels que le chlorure de calcium, le chlorure de manganèse, etc. Le chlorure de zinc anhydre éthérifie l'alcool aussi bien que l'acide sulfurique.

On produit l'alcool en décomposant les matières sucrées par la fermentation. Quand la réaction du ferment est complétement finie, on soumet le liquide à la distillation. On obtient ainsi un alcool faible que l'on concentre en le distillant à une température inférieure à 100°. (V. *Fermentation*, *Distillation*.) Pour avoir de l'alcool *absolu*, c'est-à-dire anhydre, on prend l'alcool du commerce à 95 ou 96° centésimaux, et on le distille deux ou trois fois sur la chaux vive. La chaux retient toute l'eau, et ne laisse distiller que l'alcool.

ÉTHERS NEUTRES.—*Éther chlorhydrique.* —L'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, est un liquide incolore, très-fluide, soluble dans 25 parties d'eau, dont la densité=0,874. Il bout à 11°, aussi doit-on le conserver dans un tube fermé à la lampe d'émailleur. La chaleur rouge le dédouble en acide chlorhydrique et en hydrogène carboné. Il brûle avec une flamme verte et fuligineuse. On le prépare en traitant l'alcool par un courant de gaz acide chlorhydrique sec, distillant ensuite l'éther formé, et le recueillant dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant.

Éther brômhydrique.—Cet éther, C^4H^5Br, bout à 40°, et possède une odeur vive. On l'obtient en faisant réagir le brômure de phosphore sur l'alcool.

Éther iodhydrique.—L'éther iodhydrique, C^4H^5Io, est un liquide incolore, d'une odeur désagréable. Sa densité = 1,92. Il bout à 64°. On le prépare en distillant l'alcool saturé de gaz acide iodhydrique, ou en faisant réagir l'iodure de phosphore sur l'alcool.

Éther sulfhydrique et mercaptan. — L'éther sulfhydrique est un liquide incolore, d'une odeur fétide. Sa densité = 0,825. Sa formule est C^4H^5S. Il bout à 75°. On l'obtient lorsqu'on fait réagir du sulfure de potassium sur l'éther chlorhydrique.

Le mercaptan est une combinaison d'éther sulfhydrique avec l'hydrogène sulfuré. Il est incolore, d'une odeur fétide, très-fluide, insoluble dans l'eau; sa densité = 0,84. Il bout à 36°.

On le prépare en distillant un mélange de sulfovinate de chaux et de sulfure de potassium.

Éther azotique. — Ce corps, C^4H^5O,AzO^5, est liquide, incolore, d'une odeur agréable, et d'une saveur sucrée, insoluble dans

l'eau. Sa densité = 1,11. Il bout à 85°, et, à une température un peu plus élevée, se décompose avec explosion.

On le prépare en distillant à une douce température un mélange d'acide azotique et d'alcool à 88° centésimaux.

Éther sulfurique. — L'éther sulfurique, C^4H^5O,SO^3, possède une consistance oléagineuse, une saveur brûlante, et une odeur agréable. Pour l'obtenir on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique fumant sur l'éther ordinaire fortement refroidi.

Ether acétique.—C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable et un peu piquante. Sa densité = 0,89. Il est un peu soluble dans l'eau, et l'est en grande quantité dans l'alcool et l'éther. Il entre en ébullition à 74°.

On le prépare en distillant un mélange de 16 parties d'acétate de plomb sec, de 4 parties d'alcool et de 6 d'acide sulfurique concentré. On rectifie le produit distillé par une digestion sur la chaux, et une distillation sur du chlorure de calcium fondu.

Éther oxalique. — Il est incolore ; sa densité = 1,02 ; son odeur est aromatique. Il bout à 184°.

On l'obtient en distillant 4 parties de sel d'oseille avec 5 parties d'acide sulfurique et 4 d'alcool ordinaire. On lave le produit distillé, on le rectifie sur la litharge, et enfin sur le chlorure de calcium.

Éther benzoïque. — L'éther benzoïque est liquide, incolore, oléagineux, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il bout à 209°. Sa densité = 1,05.

On le prépare en distillant un mélange de 4 parties d'alcool, de 2 parties d'acide benzoïque, et de 11 d'acide chlorhydrique. On le purifie par les moyens indiqués ci-dessus.

Ether butyrique, C^4H^5O, $C^8H^7O^3$, est liquide, incolore, mobile, très-inflammable, d'une odeur très-agréable, rappelant celle de l'ananas. Il bout vers 110°. Il se forme quand on traite un mélange de 2 parties d'alcool et 2 d'acide butyrique par une partie d'acide sulfurique. (V. *Essences artificielles.*)

ÉTHERS ACIDES. — *Acide sulfovinique.* — L'acide sulfovinique, $C^4H^5O,HO,2SO^3$, est liquide, incolore, sirupeux, soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther. Dissous dans l'eau, il se transforme par l'ébullition en alcool et acide sulfurique. Une forte chaleur le décompose avec production d'acide sulfureux et de gaz oléfiant.

Pour le préparer, on verse par petites portions de l'alcool absolu dans un poids égal au sien d'acide sulfurique concentré. On laisse vingt-quatre heures en contact, on étend d'eau, et l'on

traite le liquide par un excès de carbonate de baryte; on filtre. La liqueur filtrée renferme du sulfovinate de baryte qu'on fait cristalliser, en l'évaporant à une douce chaleur. Les cristaux sont redissous, saturés exactement par l'acide sulfurique, et la liqueur filtrée, évaporée d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide, laisse comme résidu de l'acide sulfovinique.

Les acides phosphorique, arsénique, oxalique, tartrique, forment aussi des éthers acides, mais ceux-ci sont peu importants.

ÉTHER ORDINAIRE. — A la température ordinaire l'éther, C^4H^5O, est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur forte et agréable, d'une saveur brûlante. Il se solidifie à 31° au-dessous de 0°, sous la forme de lames minces et brillantes. Sa densité = 0,723. Il bout à 35°,5 sous la pression normale. Sa vapeur est très-lourde ; elle est d'ailleurs très-inflammable, aussi est-il dangereux de tenir un flacon d'éther auprès d'un fourneau allumé ou d'un corps en combustion. Un mélange d'oxygène et de vapeur d'éther détone avec violence à l'approche d'un corps enflammé.

L'éther est soluble dans 10 parties d'eau, et l'est en toutes proportions dans l'alcool.

Il s'acidifie lentement par l'exposition à l'air, et se transforme peu à peu en aldéhyde et enfin en acide acétique. Le chlore l'attaque et produit des composés chlorés définis. Il dissout l'iode et le brôme, et peut aussi se combiner directement avec eux ; il dissout aussi, mais en petites quantités, le soufre et le phosphore. La chaleur rouge le décompose en carbure d'hydrogène et en aldéhyde. Il peut s'unir avec certains chlorures métalliques, et former avec eux des combinaisons définies.

HYDROGÈNE BICARBONÉ. — L'hydrogène bicarboné (*gaz oléfiant, éthylène*), C^4H^4, qui correspond à l'alcool vinique, est un gaz inodore, incolore, liquéfiable sous une très-forte pression accompagnée d'un grand abaissement de température. Sa densité = 0,98. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanche. Il est irrespirable, mais n'est pas vénéneux. Il est presque insoluble dans l'eau, et se dissout en très-petite quantité dans l'acide sulfurique concentré et l'alcool.

Mélangé avec l'oxygène, il détone à l'approche d'un corps enflammé. Un mélange à volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de chlore humides donne naissance à une huile qu'on désigne sous le nom de *Liqueur des Hollandais*.

On prépare l'hydrogène bicarboné en chauffant une partie d'alcool ordinaire et 4 parties d'acide sulfurique très-concentré.

Liqueur des Hollandais.— La liqueur des Hollandais, $C^4H^4Cl^2$, se présente sous la forme d'une huile incolore, d'une saveur et d'une odeur aromatiques agréables. Sa densité $=1,247$; elle est soluble dans l'alcool et l'éther, et presque insoluble dans l'eau. Elle bout à 82°, est très-inflammable et brûle avec une flamme verte et fuligineuse.

On prépare la liqueur des Hollandais en faisant arriver dans un ballon de très-grande capacité du chlore et de l'hydrogène bicarboné humides. Il se dépose sur les parois du ballon une huile qu'on agite avec de l'acide sulfurique, et qu'on distille ensuite au bain-marie.

ALDÉHYDE.— L'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur éthérée et suffocante. Il bout à 21°, sous la pression normale. Sa densité $= 0,8$. L'aldéhyde est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution a la propriété de réduire les sels d'argent, et de produire ainsi un miroir métallique sur les parois du vase où se fait l'expérience. Il agit de la même façon sur plusieurs sels métalliques.

On prépare l'aldéhyde en distillant un mélange de 3 parties d'acide sulfurique, de 2 parties de bioxyde de manganèse et de 2 parties d'alcool. Le récipient doit être parfaitement refroidi. Le liquide distillé est mélangé avec de l'éther saturé de gaz ammoniac. Il se forme des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque ($C^4H^4O^2,AzH^3$) qui, traités par l'acide sulfurique étendu, donnent de l'aldéhyde pur, qu'on dessèche par une rectification sur du chlorure de calcium.

ACÉTONE. — L'acétone, $C^6H^6O^2$, est liquide, transparente, très-fluide, d'une odeur agréable, d'une saveur forte et pénétrante. Sa densité $= 0,792$; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'eau et l'éther. Elle bout à 56°, et brûle avec une flamme blanche non fuligineuse. Sous l'influence des corps oxydants, elle se transforme en acide acétique.

On prépare l'acétone en calcinant au rouge un mélange de chaux et d'acétate de plomb. Le liquide distillé est mis en contact avec du chlorure de calcium qui le dessèche, et rectifié par distillation sur la chaux vive.

ALCOOL MÉTHYLIQUE OU ESPRIT DE BOIS.—Cet alcool, $C^2H^4O^2$, est liquide, incolore, d'une odeur légèrement empyreumatique, d'une saveur brûlante; sa densité $= 0,79$. Il entre en ébullition à 66°,5. Il est inflammable et brûle avec une flamme pâle. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions.

Il est inaltérable à l'air, mais peut être oxydé sous l'influence du noir de platine, et transformé alors en acide formique ; on arrive au même résultat en le chauffant avec de la chaux sodée. Il forme avec le chlorure de calcium et la baryte des combinaisons définies.

Cet alcool se produit dans la distillation du bois, mais il est alors mélangé avec une grande quantité de matières empyreumatiques. Pour le purifier, on rectifie d'abord le produit par une distillation sur la chaux vive. On ne recueille que le $\frac{1}{30}$ du liquide employé; cette partie est mélangée avec du chlorure de calcium, puis distillée. L'alcool méthylique reste dans la cornue en combinaison avec le chlorure de calcium. On traite ce résidu par l'eau qui détruit la combinaison, et met l'esprit de bois en liberté; on distille et on rectifie enfin le produit avec la chaux vive.

ÉTHERS NEUTRES DE L'ESPRIT DE BOIS.—L'alcool méthylique donne naissance à des éthers composés neutres, correspondant à ceux que fournit l'alcool vinique. Parmi ceux-ci nous citerons seulement l'éther méthylchlorhydrique, d'où dérive le chloroforme.

Éther méthylchlorhydrique.—C'est un gaz incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur sucrée, soluble dans le tiers de son volume d'eau. Sa densité = 1,73. Il a pour formule C^2H^3Cl.

Chloroforme. — Le chloroforme, C^2HCl^3, est liquide, incolore, très-mobile ; il possède une odeur éthérée agréable, et une saveur fraîche et sucrée, il bout à 61°. Sa densité = 1,48. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout en grande quantité dans l'alcool et l'éther.

Le chloroforme dissout le phosphore, le soufre, l'iode, les corps gras et les résines. Il est employé en chirurgie comme anesthésique. (V. *Éther et chloroforme.*)

ÉTHER MÉTHYLIQUE.—Cet éther, C^2H^3O, est gazeux, soluble dans l'eau, qui en dissout près de 40 fois son volume, et acquiert ainsi une odeur agréable et une saveur poivrée.

On l'obtient en distillant une partie d'alcool méthylique avec 4 parties d'acide sulfurique concentré. Il se produit de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux qu'on absorbe par la potasse caustique, et on reçoit en dernier lieu le gaz sous le mercure.

Cacodyle.— Parmi les dérivés de l'alcool méthylique, il en est un, le cacodyle, qui doit être mentionné. Ce composé, en effet, se comporte comme un véritable corps simple, ainsi que le fait le cyanogène, et forme de l'oxyde de cacodyle, de l'acide cacodylique, des chlorures, sulfures de cacodyle, etc.

Le cacodyle, appelé autrefois *liqueur de Cadet*, a pour formule C^4H^6As ou bien $(C^2H^3)^2As$. C'est un liquide sirupeux, incolore, plus lourd que l'eau, fumant et s'enflammant à l'air avec une grande facilité, doué d'une odeur nauséabonde, et vénéneux au plus haut degré. Il est peu soluble dans l'eau, et fort soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 170°.

On le prépare en distillant un mélange à parties égales d'acétate de potasse fondu et d'acide arsénieux.

Il se forme trois couches dans le récipient; celle du milieu renferme le cacodyle. On l'enlève au moyen d'un syphon en la faisant couler dans l'eau, et on le distille sur la potasse dans un courant d'hydrogène sec.

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ (*gaz des marais*).— Ce gaz (C^2H^4) prend naissance pendant la putréfaction des matières organiques, et se trouve en grande quantité dans la vase des marais.

Il est incolore, inodore, neutre, insipide. Sa densité = 0,55. Il est très-peu soluble dans l'eau. Il n'est pas respirable, mais cependant n'est pas vénéneux. Il brûle avec une flamme jaunâtre.

On prépare l'hydrogène protocarboné en chauffant dans une petite cornue un mélange de 2 parties d'acétate de soude cristallisé, de 2 parties de potasse caustique, et 3 parties de chaux vive. On recueille le gaz sous l'eau.

ALCOOL PROPYLIQUE.—Il se trouve dans les résidus de la rectification des esprits de marc, mais en très-petite quantité. On peut l'en retirer en distillant une grande quantité de ces résidus et ne recueillant que les premières portions.

C'est un liquide très-limpide, plus léger que l'eau, doué d'une odeur agréable et bouillant à 97°. Il se combine avec l'acide sulfurique pour former un acide vinique. Sa formule est $C^6H^8O^2$.

PROPYLÈNE.—Le propylène (C^6H^6), est un corps gazeux. Sa densité = 1,5. Il possède une odeur particulière et comme phosphorée, et une saveur douceâtre et suffocante.

On l'obtient à un état de pureté presque absolue en traitant le propylène iodé, C^6H^5I, par du mercure et de l'acide chlorhydrique.

Éthers allyliques.—Ces éthers sont analogues aux éthers viniques par l'ensemble de leurs propriétés.

L'*Éther allyliodhydrique* (C^6H^5I), ou *propylène iodé*, est liquide et bout à 101°. On le prépare en faisant agir l'iodure de phosphore sur la glycérine.

L'*éther allylsulfhydrique* (C^6H^5S), ou *essence d'ail naturelle*, est

une huile incolore, plus légère que l'eau, très-réfringente, distillant sans altération, et possédant une odeur désagréable. Elle est peu soluble dans l'eau et fort soluble au contraire dans l'alcool et l'éther.

On la prépare en distillant avec de l'eau des gousses d'ail réduites en pulpe grossière. L'huile obtenue dans le récipient est distillée de nouveau sur du chlorure de calcium.

L'*éther allylsulfocyanique*, $C^8H^5AzS^2$, ou *essence de moutarde*, est une huile incolore, d'une saveur âcre, d'une odeur pénétrante, qui excite le larmoiement. Sa densité $=$ 1,015. Elle se combine directement avec l'ammoniaque, et produit alors de la thiosinnamine. On l'extrait en distillant avec de l'eau la moutarde noire, le raifort, etc.

ALCOOL BUTYRIQUE. — Cet alcool, $C^8H^{10}O^2$, se rencontre en petite quantité dans les alcools bruts, provenant de la fermentation des mélasses de betterave.

Il est liquide, incolore, très-fluide, doué d'une odeur agréable, et bout à 109°. Sa densité $=$ 0,80. Chauffé à 250° avec de la chaux sodée, il se décompose en dégageant de l'hydrogène et en donnant naissance à du butyrate de soude.

ALCOOL AMYLIQUE.—L'alcool amylique ou huile de pommes de terre, $C^{10}H^{12}O^2$, est huileux, incolore, fluide, et possède une odeur fade, une saveur âcre et brûlante. Il s'enflamme difficilement. Sa densité $=$ 0,818. Il bout à 132°, est peu soluble dans l'eau, mais se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

On l'extrait de l'eau-de-vie de pommes de terre ou de marc de raisin en distillant celles-ci et recueillant à part les dernières portions. On agite avec de l'eau le produit distillé. L'huile qui surnage est décantée et distillée sur du chlorure de calcium.

ALCOOL ÉTHALIQUE OU ÉTHAL. — L'alcool éthalique, $C^{32}H^{34}O^2$, est solide, blanc, cristallisé, fusible à 49°, volatil à une température très-élevée, soluble dans l'alcool et l'éther en toutes proportions, et insoluble dans l'eau.

On l'extrait du blanc de baleine, en soumettant cette matière à une double saponification, par la potasse d'abord, puis par la baryte. Le savon terreux, repris par l'alcool, abandonne à ce dissolvant tout l'éthal qu'il renferme.

ALCOOL BENZOÏQUE. — Cet alcool, $C^{14}H^8O^2$, est huileux, incolore, plus lourd que l'eau, et bout à 204°. Il prend naissance quand on fait réagir à chaud une solution alcoolique de potasse, sur l'essence d'amandes amères.

Essence d'amandes amère.—L'essence d'amandes amères ($C^{14}H^{6}O^{2}$), qui représente l'aldéhyde benzoïque, se rencontre dans les amandes amères, où elle prend naissance par l'action d'un ferment particulier, la *synaptase*, sur une substance cristallisée, l'*amygdaline*.

L'*amygdaline* est une matière blanche, cristallisée en paillettes soyeuses, et représentée par la formule $C^{40}H^{27}AzO^{22},6HO$ à l'état d'hydrate. A 120°, elle perd les 6 équivalents d'eau qu'elle renferme.

La *synaptase* est blanche, insipide et presque inodore. Elle est soluble dans l'eau, et est précipitée de sa dissolution par l'alcool. Coagulée soit par la chaleur, soit par l'alcool, elle n'a plus d'action sur l'amygdaline.

Ce sont ces deux substances qui, réagissant l'une sur l'autre, engendrent l'essence d'amandes amères.

Cette essence est liquide, de consistance huileuse, incolore, très-réfringente, d'une saveur âcre et aromatique, possédant l'odeur caractéristique des amandes amères. Sa densité = 1,045. Elle bout à 180°. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle l'est en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Au rouge elle se dédouble en benzine et oxyde de carbone. Pour extraire l'essence des amandes amères, on fait macérer pendant vingt-quatre heures avec de l'eau des tourteaux d'où l'huile grasse a été extraite. On soumet ensuite à la distillation le magma ainsi obtenu; on obtient de cette façon un mélange d'eau et d'essence qu'on sépare l'une de l'autre par décantation.

TABLEAU DES ALCOOLS

NOMS.	FORMULES.	ETAT du corps.	DENSITÉ.	POINT de fusion.	POINT d'ebullition
Acrylique...	$C^{6}H^{6}O^{2}$	liquide	»	»	103°
Amylique...	$C^{10}H^{12}O^{2}$	huileux	0,818	—20°	132°
Benzoïque..	$C^{14}H^{8}O^{2}$	huileux	plus lourd que l'eau	»	201°
Butylique...	$C^{8}H^{10}O^{2}$	liquide	moins lourd que l'eau	»	112°
Caproïque..	$C^{12}H^{14}O^{2}$	liquide	0,833	»	151°
Caprylique..	$C^{16}H^{18}O^{2}$	huileux	0,823	»	180°
Cérotique...	$C^{54}H^{56}O^{2}$	solide	»	97°	»
Mélissique..	$C^{60}H^{62}O^{2}$	solide	»	85°	»
Méthylique.	$C^{2}H^{4}O^{2}$	liquide	0,798	»	66°,5
Phénique...	$C^{12}H^{6}O^{2}$	solide	1,065	35°	187°
Propylique.	$C^{6}H^{8}O^{2}$	liquide	plus léger que l'eau	»	96°
Vinique.....	$C^{4}H^{6}O^{2}$	liquide	0,792	»	78°,4

TABLEAU DES ÉTHERS SIMPLES

NOMS.	FORMULES.	DENSITÉ.	POINT de fusion.	POINT d'ebullition.
Méthylique.........	C^2H^3O	»	»	gazeux
Allylique.	C^6H^5O	»	»	88°
Amylique..........	$C^{10}H^{11}O$	»	»	170°
Vinique............	C^4H^5O	0,723	— 31°	35°,5

TABLEAU DES ÉTHERS COMPOSÉS NEUTRES FORMÉS PAR L'ÉTHER VINIQUE

NOMS.	FORMULES	ÉTAT du corps.	DENSITÉ.	POINT de fusion.	POINT d'ebullition
Acétique.	$C^4H^3O,\ C^4H^3O^3$	liquide	»	»	74°
Acrylique.	$C^4H^3O,\ C^6H^3O^3$	huileux	»	»	63°
Benzoïque......	$C^4H^5O,\ C^{14}H^5O^3$	liquide	1,054	»	209°
Borique.	$(C^4H^5O)^3,\ BoO^3$	liquide	0,885	»	119°
Brômhydrique..	C^4H^3Br	liquide	1,40	»	40°,7
Butylique.	$C^4H^3O,\ C^8H^9O$	liquide	»	»	»
Butyrique.	$C^4H^3O,\ C^8H^7O^3$	liquide	0,902	»	119°
Camphorique...	$(C^4H^5O)^5,\ C^{20}H^{14}O^6$	huileux	1,029	»	286°
Caproïque......	$C^4H^5O,\ C^{15}H^{11}O^3$	huileux	0,882	»	162°
Caprylique.	$C^4H^5O,\ C^{16}H^{13}O^3$	liquide	0,874	»	214°
Carbonique.....	$(C^4H^5O)^3,\ C^3O^4$	huileux	0,975	»	125°
Chlorhydrique..	C^4H^5Cl	liquide	0,874	»	12°
Cinnamique. ...	$C^4H^3O,\ C^{18}H^7O^3$	liquide	1,13	»	262°
Citrique........	$(C^4H^5O)^3,\ C^{15}H^5O^{11}$	huileux	1.142	»	280°
Cyanhydrique..	C^4H^5Cy	huileux	0,78	»	82°
Cyanique.......	$C^4H^5O,\ CyO$	liquide	plus leger	»	vers 60°
Elaïdique	$C^4H^5O,\ C^{35}H^{33}O^3$	huileux	0,868	»	310°
Fluorhydrique .	C^4H^3Fl	liquide	»	»	très-volatil
Formique......	$C^4H^3O,\ C^3HO^5$	liquide	0,91	»	55°.3
Iodhydrique....	C^4H^5I	liquide	1,926	»	64°,5
Lactique.	$(C^4H^5O)^5,C^{12}H^{10}O^{10}$	liquide	»	»	»
Margurique.....	$C^4H^5O,\ C^{54}H^{33}O^3$	solide	»	21°,5	»
Nitreux.........	$C^4H^3O,\ AzO^3$	liquide	0,947	»	21°
Nitrique	$C^4H^3O,\ AzO^5$	liquide	1,112	»	85°
Œnanthique....	$C^4H^5O,\ C^{14}H^{13}O^3$	liquide	0,862	»	225 à 230°
Œnanthylique..	$C^4H^5O,\ C^{14}H^{13}O^5$	liquide	plus leger	»	»
Oléique.	$C^4H^3O,\ C^{56}H^{33}O^5$	liquide	0,871	»	»
Oxalique........	$(C^4H^5O)^5,\ C^4O^6$	huileux	1,093	»	184°
Perchlorique...	$C^4H^5O,\ ClO^7$	liquide	plus lourd	»	»
Phénique	$(C^4H^5O),\ C^{15}H^5O$	liquide	plus leger	»	172°
Phosphorique. .	$(C^4H^3O)^3,\ PhO^5$	liquide	»	»	101°
Picrique.	$(C^4H^5O),C^{12}H^5(AzO^4)^3O$	solide	»	94°	300°
Sébacique......	$(C^4H^5O)^5,\ C^{20}H^{13}O^6$	liquide	»	—9°	308°
Sélenhydrique..	C^4H^3Se	liquide	plus lourd	»	»
Silicique.......	$(C^4H^5O)^3,\ SiO^5$	liquide	0,933	»	166°
Subérique......	$(C^4H^3O)^5,\ C^{13}H^{15}O^3$	liquide	1,003	»	260°
Succinique.....	$(C^4H^5O)^5,\ C^5H^4O^3$	huileux	1,036	»	214°
Sulfhydrique...	C^4H^3S	liquide	0,825	»	73°
Sulfocarbonique	$(C^4H^5S)^2,\ C^5O^4$	liquide	1,032	»	161°
Sulfurique......	$C^5H^5O,\ SO^3$	huileux	1,12	»	vera 125°
Tartrique	$(C^4H^5O)^3,\ C^3H^4O^{10}$	liquide	»	»	»

TABLEAU DES PRINCIPAUX ÉTHERS ACIDES FORMÉS PAR L'ÉTHER VINIQUE

NOMS.	FORMULES.	ÉTAT du corps.	DENSITÉ.	POINT d'ebullition.
Ethyloxalique......	$C^4H^5O, HO(C^2O^3)^2$	»	»	»
Ethylphosphorique.	$C^4H^5O, 2HO, PhO^5$	liquide	»	»
Ethylsélénhydrique.	C^4H^3Se, HSe	liquide	plus lourd	au-dessous de 100°
Ethylsulfhydrique.	C^4H^5S, HS	liquide	0,835	62°
Ethylsulfureux.....	C^4H^5O, HO, S^2O^4	huileux	1,30	»
Ethylsulfurique. ...	C^4H^5O, HO, S^2O^6	»	»	»
Ethyltartrique......	$C^4H^3O, HO, C^8H^4O^{10}$	solide	»	»

TABLEAU DES PRINCIPAUX ÉTHERS COMPOSÉS NEUTRES FORMÉS PAR L'ÉTHER MÉTHYLIQUE

NOMS.	FORMULES.	ÉTAT du corps.	DENSITÉ.	POINT d'ébullition.
Acétique.	$C^2H^3O, C^4H^3O^3$	liquide	0,919	58°
Benzoïque	$C^2H^3O, C^{14}H^5O^3$	huileux	1,10	198°5
Borique..........	$(C^2H^3O)^3, BoO^3$	huileux	0,955	72°
Brômhydrique....	C^2H^3Br	liquide	1,664	vers 13°
Chlorhydrique....	C^2H^3Cl	gazeux	1,736	»
Fluorhydrique ...	C^2H^3Fl	liquide	»	»
Formique........	C^2H^3O, C^2HO^3	liquide	plus léger	37°
Iodhydrique......	C^2H^3I	liquide	2,23	40 à 50°
Nitreux..........	C^2H^3O, AzO^3	liquide	»	— 12°,5
Nitrique..........	C^2H^3O, AzO^5	liquide	1,182	66°
Sulfurique.......	C^2H^3O, SO^3	huileux	1,324	188°

TABLEAU DES PRICIPAUX ÉTHERS ACIDES FORMÉS PAR L'ÉTHER MÉTHYLIQUE

NOMS.	FORMULES.	ÉTAT du corps.	DENSITÉ.	POINT d'ébullition.
Méthylsulfureux .	C^2H^3O, HO, S^2O^4	liquide	»	»
Méthylsulfurique.	C^2H^3O, HO, S^2O^6	solide	»	»
Méthyltartrique ..	$C^2H^3O, HO, C^8H^4O^{10}$	solide	»	»

TABLEAU DES PRINCIPAUX ÉTHERS COMPOSÉS NEUTRES FORMÉS PAR L'ÉTHER AMYLIQUE

NOMS.	FORMULES.	ÉTAT du corps.	DENSITÉ	POINT d'ébullition.
Acétique.........	$C^{10}H^{11}O, C^4H^3O^3$	liquide	»	125°
Benzoïque........	$C^{10}H^{11}O, C^{14}H^5O^3$	huileux	»	253°
Brômhydrique....	$C^{10}H^{11}Br$	liquide	plus lourd	»
Carbonique.......	$C^{10}H^{11}O, CO^2$	liquide	0,914	224°
Chlorhydrique....	$C^{10}H^{11}Cl$	liquide	»	vers 102°
Formique........	$C^{10}H^{11}O, C^2HO^3$	liquide	0,874	116°
Iodhydrique......	$C^{10}H^{11}Io$	liquide	1,511	146°
Nitreux..........	$C^{10}H^{11}O, AzO^3$	liquide	0,877	96°
Nitrique.........	$C^{10}H^{11}O, AzO^5$	huileux	0,994	148°
Oxalique.........	$C^{10}H^{11}O, C^2O^3$	liquide	»	262°

TABLEAU DES PRINCIPAUX ÉTHERS ACIDES FORMÉS PAR L'ÉTHER AMYLIQUE

NOMS.	FORMULES.	ÉTAT du corps.	DENSITÉ.	POINT d'ébullition.
Amylcitrique.....	$C^{10}H^{11}O, 2HO, C^{12}H^5O^{11}$	solide	»	»
Amyloxalique.....	$C^{10}H^{11}O, HO, C^4O^6$	huileux	»	»
Amylsulfhydrique.	$C^{10}H^{11}S, HS$	huileux	0,835	117°
Amylsulfureux...	$C^{10}H^{11}O, HO, S^2O^4$	»	»	»
Amylsulfurique...	$C^{10}H^{11}O, HO, S^2O^6$	sirupeux	»	»
Amyltartrique....	$C^{10}H^{11}O, HO, C^8H^4O^{10}$	»	»	»

CORPS GRAS NEUTRES.

On désigne sous le nom de corps gras des substances liquides ou solides insolubles dans l'eau qui, mises sur du papier, y laissent une tache persistante.

Les corps gras neutres retirés des végétaux sont le plus souvent liquides à la température ordinaire, mais peuvent prendre l'état solide sous l'influence du froid. Ceux que l'on extrait du corps des animaux à sang chaud sont généralement solides à la température ordinaire, et peuvent se liquéfier à l'aide de la chaleur. La graisse des animaux à sang froid est fluide à la température ordinaire.

Les corps gras neutres absorbent l'oxygène de l'air, s'oxydent, et se transforment en substances d'un aspect résineux. Certaines

huiles subissent rapidement cette transformation ; on les nomme *huiles siccatives*.

Mais ce qui caractérise surtout les corps gras neutres, c'est la remarquable décomposition qu'ils subissent sous l'influence des alcalis ou des acides concentrés. En effet, tout corps gras neutre soumis à l'une ou l'autre de ces influences se dédouble en fournissant d'une part un produit soluble dans l'eau, identique pour tous les corps gras, que l'on nomme la *glycérine*, et d'une autre un corps gras acide dérivé du corps gras neutre employé, et qui se combine à l'alcali pour former un *savon*, ou bien à l'acide pour former un *acide copulé*. C'est ce phénomène qu'on désigne sous le nom de *saponification*.

GLYCÉRINE. — La glycérine ($C^6H^8O^6$) est liquide, inodore, sirupeuse, incristallisable ; elle possède une couleur légèrement jaunâtre et une saveur sucrée. Sa densité = 1,28 ; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Soumise à la distillation, elle se décompose en partie et donne des gaz inflammables, de l'acide acétique et de l'acroléine. Sous l'influence de l'oxygène atmosphérique elle s'oxyde et se transforme en un acide incristallisable peu connu. Sa solution aqueuse exposée à l'air se transforme au contact de la levure de bière en acide propionique. Elle dissout certains sels et l'oxyde de plomb. Elle s'unit avec un certain nombre d'acides, et forme de véritables combinaisons appelées *glycérides*. Plusieurs de ces composés ont été obtenus par la combinaison directe des principes constituants ; telles sont la chlorhydrine, la butyrine, etc. La glycérine dissout l'iode et le brôme, et forme avec ce dernier une combinaison définie.

On obtient de grandes quantités de glycérine dans la fabrication des bougies stéariques. Elle forme alors une solution colorée et peu concentrée, que l'on évapore à consistance sirupeuse, et qu'on chauffe de 120° à 130°. Le produit obtenu est traité par l'alcool concentré, qui laisse tous les sels étrangers, et ne dissout que la glycérine. On distille le liquide filtré pour en retirer l'alcool. Le résidu est mis en digestion avec de l'oxyde de plomb pour enlever les acides qui accompagnent la glycérine. Après filtration on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'excès de plomb retenu par la glycérine. Enfin on décolore par le noir animal, et on concentre ensuite le liquide.

OLÉINE. — L'oléine se rencontre dans les huiles et les graisses, mais notamment dans les premières. Elle est liquide et légèrement jaunâtre ; s'oxyde à l'air, et se résinifie au bout d'un cer-

tain temps. On obtient l'oléine pure en traitant les graisses par l'alcool bouillant.

MARGARINE. — La margarine se rencontre dans la plupart des graisses et des huiles, mais elle se trouve surtout en grande quantité dans la graisse humaine. Elle se présente sous forme d'écailles blanches d'aspect micacé, fusibles à 47°.

On peut l'extraire de la graisse humaine, au moyen de l'alcool bouillant. On la purifie par des cristallisations répétées.

STÉARINE. — La stéarine est blanche, nacrée, inodore, insipide, fusible à 62°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle existe dans presque toutes les graisses; mais c'est dans le suif de mouton qu'on en trouve la plus forte proportion.

On la prépare en traitant le suif par l'éther, qui dissout l'oléine et la margarine, et n'enlève que fort peu de stéarine. Après deux ou trois traitements à froid par l'éther, on presse la matière dans du papier buvard. La stéarine ainsi exprimée est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther bouillant.

Associés dans des proportions diverses, ces trois principes constituent essentiellement les huiles et les graisses. Quelquefois cependant d'autres corps gras neutres particuliers s'adjoignent à ceux que nous venons d'examiner. (V. *Huiles*, *Graisses* et *Cires.*)

CIRES.

Les substances connues sous le nom de *cires* se rattachent toutes à la cire des abeilles prise pour type. Celle-ci, à l'état pur, est blanche, translucide quand elle est en lame mince, dure, cassante à une température voisine de 0°. Sa densité $= 0,96$. Elle fond à 65°.

L'alcool bouillant en sépare trois principes constituants; 1° la myricine insoluble dans ce dissolvant; 2° la céroléine qui reste en dissolution; et 3° l'acide cérotique, soluble dans l'alcool bouillant, mais presque insoluble dans l'alcool froid.

Les autres cires sont tellement analogues à la cire des abeilles, que l'étude de cette dernière leur est applicable à quelques petites différences près.

Les principales d'entre elles sont la cire des andaquies, de palmier, de Chine, du Japon, etc. (V. *Huiles*, *Graisses* et *Cires.*)

ESSENCES OXYGÉNÉES.

CAMPHRES.—On donne le nom de camphres ou de stéaroptènes

à des composés solides neutres, volatils, doués d'une odeur qui se rapproche de celle du camphre ordinaire, et qui sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre donnent naissance à un carbure d'hydrogène analogue à l'essence de térébenthine.

CAMPHRE DU JAPON. — Le camphre du Japon ou camphre ordinaire ($C^{20}H^{16}O^2$) est blanc, solide, cassant, difficile à pulvériser, à moins qu'il ne soit humecté d'alcool. Il fond à 175°, et bout à 204°. Sa densité = 0,986. Sa saveur est brûlante, son odeur agréable et caractéristique. Il est presque insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Il brûle en produisant une flamme éclairante et fuligineuse.

On extrait le camphre du *Laurus camphora* en soumettant à la distillation avec un peu d'eau les branches de ce végétal. Les cristaux obtenus sont purifiés par une sublimation sur la chaux vive.

CAMPHRE DE BORNÉO.— Le camphre de Bornéo ($C^{20}H^{18}O^2$) se présente sous la forme de petits cristaux blancs, friables, fusibles à 198°, volatils à 212°, et doués d'une saveur brûlante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'acide nitrique, il se transforme en camphre ordinaire.

On l'extrait du liquide visqueux qui exsude de l'écorce du *Dryabalanops camphora*.

ESSENCE DE MENTHE.— L'essence du commerce est un mélange d'une substance liquide, le menthène, $C^{20}H^{18}$, fluide, incolore, d'une odeur fraîche et agréable, dont la densité = 0,85, qui bout à 163°, et d'un camphre représenté par la formule $C^{20}H^{20}O^2$, fusible à 34°, et bouillant à 213°.

A côté de l'essence de menthe viennent s'en placer un grand nombre d'autres, extraites comme elle des végétaux et comme elle renfermant de l'oxygène. Elles ne présentent d'ailleurs d'intérêt qu'au point de vue industriel. (V. *Essences naturelles*.)

ESSENCES HYDROCARBONÉES.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — L'essence de térébenthine ($C^{20}H^{16}$) se rencontre à l'état naturel dans le produit visqueux qui exsude de certains arbres de la famille des conifères, et notamment du *Pinus maritima*.

C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur caractéristique et d'une saveur brûlante. Sa densité = 0,875. Elle bout à 156°, est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

A peine soluble dans l'eau, elle est soluble au contraire en forte proportion dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses. Elle dissout le soufre, le phosphore et un grand nombre de composés organiques. Elle dévie à gauche le plan de polarisation. Par un contact prolongé avec l'eau, elle forme un hydrate cristallisé ($C^{20}H^{16}$,6HO). Cet hydrate fond à 103° ; à une température plus élevée il perd 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel hydrate ($C^{20}H^{16}$4HO), volatil sans altération à 250°. L'acide chlorhydrique se combine directement avec l'essence de térébenthine, et forme un composé ($C^{20}H^{16}$,HCl), qu'on désigne souvent sous le nom de *camphre artificiel*. Les acides brômhydrique et iodhydrique donnent naissance à des combinaisons analogues. (V. *Essences naturelles.*)

ESSENCE DE CITRON.—Cette essence ($C^{20}H^{16}$), bout à 170°. Sa densité égale 0,847. Elle ne diffère de l'essence de térébenthine que par son odeur qui est très-agréable, et parce qu'elle dévie à droite le plan de polarisation. Elle se combine avec l'acide chlorhydrique, et forme un camphre artificiel dont la composition est représentée par la formule $C^{20}H^{16}$,2HCl. (V. *Essences naturelles.*)

RÉSINES.

On désigne sous le nom de *résines* des substances solides, non volatiles, transparentes, rarement incolores, insolubles dans l'eau, facilement solubles au contraire dans l'alcool et dans les huiles essentielles. Elles se comportent généralement comme des acides faibles, et se dissolvent dans les alcalis. Elles sont analogues à celle qui exsude du *Pinus maritima* et accompagne l'essence de térébenthine. Elles sont toutes combustibles et brûlent avec une flamme fuligineuse. (V. *Essences naturelles, baumes et résines.*)

A côté des résines se placent des substances désignées sous le nom de *gommes-résines*, et qui diffèrent des premières en ce que soumises à l'action de l'eau, elles se dédoublent en deux parties, l'une gommeuse soluble, l'autre résineuse insoluble.

CAOUTCHOUC. — Le caoutchouc pur a pour densité 0,92. Il est blanc et élastique à 20°; au-dessous de cette température il se durcit, et à 0° il a tout à fait perdu son élasticité.

Le caoutchouc ordinaire du commerce est brun-jaune, fusible à 120°; une fois fondu, il reprend difficilement sa dureté primitive, et reste longtemps visqueux et adhérent aux doigts. Il brûle avec une flamme fuligineuse. A la distillation il donne diverses

huiles essentielles. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, les essences. Le caoutchouc est facilement attaqué par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Le chlore par un contact prolongé lui enlève son élasticité et le rend dur et cassant. Le soufre et quelques composés de ce métalloïde lui font subir une importante transformation, qu'on désigne sous le nom de *vulcanisation*. (V. *Caoutchouc du Dictionnaire.*)

GUTTA-PERCHA. — La gutta-percha est une substance analogue au caoutchouc. Elle est très-solide et très-élastique. Sa couleur est d'un blanc-gris, son poids spécifique = 0,98.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse, et n'est altérée par aucun liquide, à l'exception de l'éther et des essences qui d'abord la ramollissent, puis enfin la dissolvent ; l'eau bouillante la ramollit assez pour qu'on puisse à cette température la pétrir et lui donner toutes les formes possibles. Quant à sa composition chimique, elle est à peu près la même que celle du caoutchouc. (V. *Caoutchouc* et *gutta-percha*.)

BAUMES.

On désigne sous le nom de *baumes* des substances exsudées de certains végétaux, et qui renferment une résine unie à une huile essentielle, dans laquelle elle se trouve dissoute. Les plus importants sont : le styrax liquide, le baume du Pérou, le baume de Tolu, le baume de copahu, le baume Liquidambar, le baume de la Mecque, etc. (V. *Essences naturelles, Baumes et résines.*)

A cette classe de corps, on doit joindre le succin ou ambre jaune, que l'on peut considérer comme un baume antédiluvien et durci par le temps. Il est dur, cassant, d'une couleur jaune doré; sa densité varie entre 1,065 et 1,072. Il renferme une essence, deux résines et de l'acide succinique.

PRODUITS PYROGÉNÉS.

BITUMES. — On désigne sous ce nom des matières noires, visqueuses, facilement fusibles pour la plupart, que l'on rencontre sous forme de dépôts minéralogiques en France, en Suisse, en Allemagne, en Russie, etc.

L'alcool, l'essence de térébenthine, l'éther, les dissolvent presque tous, sinon totalement, du moins en grande partie.

A la distillation, ils laissent tous dégager une huile pyrogénée

particulière, le *pétroline*. Cette huile, représentée par la formule $C^{40}H^{32}$, est jaune pâle, possède une odeur qui rappelle celle du bitume, et bout à 280°. Sa densité à l'état liquide = 0,89.

Le résidu de cette distillation est l'*asphaltène*, substance solide, noire et brillante, qui se ramollit vers 300°, et dont la composition chimique peut se représenter par la formule $C^{40}H^{30}O^{6}$.

ASPHALTES.—Les asphaltes sont des bitumes solides.

HUILE DE NAPHTE.—Cette huile volatile se trouve contenue dans un produit naturel, le *pétrole*, où elle est accompagnée de matières étrangères dont on la débarrasse par la distillation.

Rectifiée, l'huile de naphte est incolore, et douée d'une forte et désagréable odeur. Ses autres propriétés physiques varient selon son origine.

Le naphte est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Il dissout le phosphore, le soufre. (V. *Huiles pyrogénées*.)

CRÉOSOTE.— La créosote ($C^{28}H^{16}O^{4}$) est un liquide oléagineux, incolore, très-réfringent, dont la densité = 1,04, et qui bout à 200°. Sa saveur est brûlante et très-caustique. Elle est insoluble dans l'eau, et facilement soluble au contraire dans l'alcool et l'éther.

La créosote s'extrait du goudron de bois ; on la retire des produits distillés en fractionnant ceux-ci, et en traitant les parties lourdes par la potasse qui dissout la créosote, qu'on isole de cette combinaison par une distillation sur l'acide phosphorique.

BENZINE.— La benzine ($C^{12}H^{6}$) est limpide, incolore, douée d'une saveur sucrée et d'une odeur agréable et éthérée. A la température ordinaire elle est liquide, mais à 0° elle cristallise. Sa densité égale 0,85. Elle entre en ébullition à 86°. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther. Elle dissout le soufre, le phosphore, l'iode, et les laisse cristalliser par refroidissement. Elle dissout aussi en très-grande quantité les huiles grasses et volatiles, les résines, les corps gras, le caoutchouc, etc.

On obtient la benzine pure en distillant le benzoate de chaux; la benzine du commerce est un mélange de divers carbures d'hydrogène que l'on obtient en distillant d'une manière convenable l'huile de goudron de houille. Traitée par l'acide nitrique, la benzine donne la nitrobenzine ($C^{12}H^{5}AzO^{4}$) connue sous le nom d'essence de mirbane.

NAPHTALINE. —La naphtaline ($C^{20}H^{8}$) est solide, cristallisée sous forme d'écailles transparentes, d'aspect nacré, fusibles à 79° et volatiles à 220° sans altération. Elle brûle avec une flamme fuligi-

neuse. Elle se dissout en grande quantité dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Le chlore et le brôme l'attaquent en produisant des dérivés nombreux. L'acide sulfurique la dissout sans l'altérer. L'acide nitrique l'attaque et donne naissance à des composés nitrés. On obtient la naphtaline en grande quantité dans la fabrication du gaz d'éclairage. Elle se dépose sur les parois des tuyaux de dégagement, et forme des dépôts qu'il suffit de soumettre à la sublimation pour obtenir de la naphtaline pure.

PARAFFINE. — La paraffine ($C^{54}H^{54}$) s'obtient par la distillation sèche de la cire de Chine, ou de certains schistes bitumineux.

La paraffine présente un aspect cristallin et une couleur légèrement jaunâtre. Elle fond à 58°. La distillation l'altère en partie; après avoir subi cette opération plusieurs fois, elle est transformée en un mélange d'hydrocarbures liquides, dont les points d'ébullition varient entre 75° et 300°.

MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS DÉRIVÉS.

GÉNÉRALITÉS. — On extrait les matières colorantes les unes des animaux, les autres, et c'est le plus grand nombre, des végétaux qui les recèlent à l'état incolore. Elles n'acquièrent les couleurs si variées qui les distinguent que sous l'influence des agents extérieurs, et notamment de l'air et de la lumière. Ceux-ci cependant par un contact trop prolongé peuvent les détruire. D'autres matières colorantes sont fournies par des réactions chimiques.

Les matières colorantes sont modifiées souvent par l'action de certains réactifs, et c'est à cette propriété que l'on doit le très-grand nombre de couleurs dont la teinture fait usage. Elles s'unissent avec certains oxydes et forment de véritables combinaisons salines désignées sous le nom de *laques*. Elles sont modifiées ou détruites par le chlore, l'acide sulfureux et l'acide nitrique.

INDIGO.—L'indigo est contenu à l'état incolore, dit *indigo blanc*, dans les plantes du genre *indigofera* et dans le pastel.

L'indigo du commerce en pains ou en briques est d'un beau bleu à reflets cuivrés.

Pour le préparer on fait macérer quelques heures dans l'eau ordinaire la plante qui le produit. Il se manifeste une fermentation qui fait remonter à la surface une écume bleue cuivrée. Le liquide soutiré est agité par une roue à palettes, de façon à le mettre en contact avec une grande quantité d'air. Il se dépose alors une poudre d'un beau bleu, dont la quantité augmente beaucoup

par l'addition d'un peu de chaux. Cette poudre bleue est égouttée et comprimée sous forme de pains.

Indigotine. — L'indigo bleu parfaitement pur ou indigotine, $C^{16}H^{5}AzO^{2}$, se présente sous la forme d'aiguilles bleues très-foncées, à reflets pourprés. Ces aiguilles sont inodores, insipides, insolubles dans l'eau et l'éther, et légèrement solubles dans l'alcool. Les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique étendus, ne l'altèrent en aucune façon. L'acide sulfurique concentré, et notamment celui qui contient un peu d'acide anhydre, la dissout.

On prépare l'indigotine en distillant l'indigo du commerce à une douce température dans un courant d'hydrogène. L'indigotine se sublime sur les parois de la cornue.

Acide sulfoindigotique. — L'indigo traité par 8 fois son poids d'acide sulfurique concentré et pur donne après deux ou trois jours de contact à 50° ou 60° une dissolution bleue qui, traitée par l'acétate de potasse, laisse précipiter une combinaison de potasse avec un acide particulier, l'acide sulfoindigotique. En transformant ce sel en sulfoindigotate de plomb, et traitant celui-ci par l'hydrogène sulfuré, on peut isoler l'acide sulfoindigotique. Cet acide est très-instable.

Acide sulfopurpurique. — Il se prépare en traitant l'indigo par 5 fois son poids d'acide sulfurique ordinaire. On obtient une liqueur pourpre qui, étendue d'eau, laisse précipiter l'acide sulfopurpurique. Il se combine avec les bases, et forme des sels de couleur pourpre.

On désigne sous le nom de sulfate d'indigo un mélange d'acides sulfopurpurique et sulfoindigotique que l'on prépare en traitant l'indigo par un mélange à parties égales d'acide sulfurique ordinaire et d'acide de Nordhausen.

Isatine. — L'acide nitrique en agissant sur l'indigo donne naissance à un corps particulier, l'isatine, $C^{16}H^{5}AzO^{4}$, qui cristallise en prismes d'un beau rouge, inodores, inaltérables à l'air, fusibles et volatils sans décomposition.

Indigo blanc. — L'indigo blanc ou indigo soluble, $C^{16}H^{6}AzO^{2}$, est solide, cristallisé, soyeux, plus lourd que l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, mais soluble dans une eau alcaline. Cette dissolution exposée à l'air bleuit rapidement en absorbant de l'oxygène, et laisse déposer de l'indigo bleu insoluble. Il existe tout formé dans les plantes indigofères.

Pour le préparer artificiellement, on mélange $\frac{1}{2}$ kilogr. d'indigo bleu, 1 kilogr. de sulfate de fer, 1 kil. 500 de chaux vive, et

100 litres d'eau. On agite le tout, et l'on ferme hermétiquement le vase. Le protoxyde de fer précipité s'oxyde aux dépens de l'indigo. Le liquide alcalin, décanté à l'abri du contact de l'air et traité par l'acide chlorhydrique, laisse déposer des flocons d'indigo blanc, que l'on sèche rapidement dans le vide.

GARANCE. — La racine de garance contient plusieurs matières colorantes, parmi lesquelles trois seulement, l'alizarine, la rubiacine et la xanthine, sont bien déterminées.

Alizarine. — Cette substance ($C^{20}H^{6}O^{6}$) est inodore, insipide et cristallise en longues aiguilles rouges et brillantes. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther, la glycérine, l'alun, est très-peu soluble dans l'eau bouillante, et encore moins dans l'eau froide. L'acide sulfurique la dissout sans l'altérer. Les alcalis la dissolvent; elle peut même se combiner avec la chaux, la baryte, la strontiane, l'alumine, les oxydes de fer, et former ainsi des combinaisons où elle joue le rôle d'un acide.

On extrait l'alizarine de la garance par le procédé suivant : La garance en poudre est mélangée avec de l'acide sulfurique qui détruit les matières organiques sans altérer l'alizarine. Le résidu de ce traitement est lavé à l'eau froide pour enlever l'excès d'acide, puis à l'alcool froid qui dissout les matières grasses. On le traite ensuite par l'alcool bouillant qui dissout l'alizarine, et la laisse déposer par le refroidissement.

COCHENILLE.—La cochenille, insecte qui vit dans les pays chauds, et que l'on trouve surtout sur le nopal, contient une matière, la carmine, qui constitue la plus belle couleur rouge connue.

Carmine.—Cette substance cristallise sous forme de grains d'un rouge pourpre, fusibles à 40°, solubles dans l'eau, l'alcool, les solutions alcalines, et insolubles dans l'éther. Le chlore la détruit.

On l'extrait de la cochenille en traitant l'insecte réduit en poudre par l'éther qui enlève les matières grasses, puis par l'alcool bouillant qui dissout la carmine, et la laisse déposer par refroidissement.

Carmin.— Lorsqu'on traite une dissolution de cochenille par une solution d'alun ou de crème de tartre, il se produit un précipité floconneux, connu dans le commerce sous le nom de *carmin*, et formé de carmine souillée de matières albumineuses et grasses.

Laques carminées.— Lorsqu'on traite une dissolution alcaline de cochenille par une solution d'alun, on obtient un précipité rouge, dont la teinte peut varier selon les conditions dans lesquelles on

opère, et qui constitue la substance connue sous le nom de *laque carminée*.

ORSEILLE. — Certains lichens renferment des acides incolores, dont le principal est l'acide lécanorique. On admet que ceux-ci, sous l'influence des alcalis se transforment en un corps particulier, l'orcine qui, à son tour, sous la même influence, engendre une matière colorante l'orcéine ou orseille. On réalise ces transformations successives en abandonnant les lichens au contact de l'air en présence de l'ammoniaque.

Acide lécanorique. — L'acide lécanorique ($C^{33}H^{14}O^{14}$) s'extrait des lichens au moyen de l'éther. La dissolution le laisse déposer à l'état cristallin. Sous l'influence de la chaleur, l'acide lécanorique donne de l'acide carbonique et de l'orcine ($C^{14}H^{8}O^{4}$) qui se volatilise. Celle-ci traitée par l'ammoniaque en présence de l'air donne de l'orcéine.

Orcéine. — L'orcéine ($C^{14}H^{8}AzO^{6}$) est incristallisable; sa dissolution dans l'ammoniaque donne une couleur violette très-riche, et est employée en teinture. L'orseille n'est que de l'orcéine accompagnée de matières étrangères, et de principes colorants semblables.

JAUNE INDIEN. — Sous ce nom le commerce reçoit de Chine une matière colorante jaune, dont l'origine est inconnue et dont le principe colorant est l'acide euxanthique.

Acide euxanthique. — Il cristallise en aiguilles jaunes, soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, et représentées par la formule $C^{42}H^{18}O^{22}$.

On l'extrait en dissolvant le jaune indien dans l'acide acétique, précipitant par un sel de plomb, et décomposant l'euxanthate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

BOIS DE CAMPÊCHE. — *Hématine.* — On extrait l'hématine ($C^{16}H^{7}O^{6}$), par solution éthérée, de l'extrait aqueux du bois de campêche. C'est une matière à peine colorée, probablement même incolore, qui, sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, donne naissance à une matière colorante très-riche, l'hématéine. Celle-ci ($C^{16}H^{6}O^{6}$) est cristalline, et possède une couleur noir foncé, douée d'un reflet métallique.

CARTHAME. — La fleur de carthame contient deux principes colorants, l'un jaune et l'autre rouge. Ce dernier appelé carthamine est seul important.

Carthamine.—Cette substance ($C^{14}H^{8}O^{7}$) a l'aspect d'une poudre rouge foncé, à reflets verdâtres; elle est soluble dans l'alcool.

Pour l'obtenir, on lave d'abord la fleur de carthame pendant cinq ou six heures sous un courant continu d'eau froide. Ce lavage a pour but d'enlever la matière jaune. On la traite ensuite par une dissolution faible de carbonate de soude, qui dissout la carthamine. Dans cettesolution, on place des écheveaux de coton, et l'on ajoute de l'acide acétique. Celui-ci précipite la carthamine sur les écheveaux. On reprend ces derniers, on leur enlève par une eau alcaline la carthamine dont ils sont revêtus; et enfin, par l'acide citrique, on sépare celle-ci de la solution alcaline qui la renferme.

QUERCITRINE.—On trouve dans l'écorce du *quercus nigra* un principe colorant jaune, la quercitrine, que l'on extrait en traitant l'écorce pulvérisée par l'alcool, après avoir séparé de la solution l'albumine et le tannin par l'addition d'une certaine quantité de gélatine. On évapore la liqueur filtrée; le résidu repris par l'alcool laisse cristalliser une substance jaune, amère, représentée par la formule $C^{16}H^{9}O^{10}$, peu soluble dans l'eau, même bouillante, et beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu.

BOIS DE BRÉSIL.—Le bois de Brésil contient un principe colorant, *la brésiline*, que l'on rencontre aussi dans les bois de Sapan, de Fernambouc, etc.

La brésiline se présente sous la forme d'aiguilles cristallines, orangées, solubles dans l'alcool, l'eau et l'éther. Elle est, au reste, peu connue. On la retire de l'extrait de bois de Brésil.

GAUDE.—La gaude (*Reseda Luteola*) renferme une matière colorante jaune la *lutéoline*. Cette substance est volatile sans décomposition et cristallise en petites aiguilles très-peu solubles dans l'eau froide. On l'extrait de la gaude en traitant cette plante par l'eau bouillante et en évaporant ensuite la dissolution.

GRAINE DE PERSE.—On extrait de cette graine une matière colorante, appeléo *chrysorhammine*, qui se présente sous la forme de belles aiguilles jaune d'or. Elle se dissout dans l'alcool et l'éther, et est insoluble dans l'eau. Sa formule est $C^{23}H^{11}O^{11}$.

CURCUMA.—La racine de curcuma contient un principe colorant jaune, la *curcumine*, soluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'eau. Sous l'influence d'un alcali, la curcumine devient rouge.

ORCANETTE.—On trouve dans la racine de l'*anchusa tinctoria* une matière colorante, l'*anchusine*, d'un rouge très-foncé, insoluble dans l'eau, soluble au contraire en grande quantité dans l'alcool. On la représente par la formule $C^{35}H^{20}O^{8}$.

Sous l'influence des alcalis, la couleur rouge vire au bleu.

BOIS DE SANTAL. —On extrait de ce bois, quand on le traite par l'alcool, une matière colorante rouge, dont la nature chimique est encore peu connue, et qu'on désigne sous le nom de *santaline*. Elle est insoluble dans l'eau, soluble en assez forte proportion dans l'alcool et l'éther.

MORIN JAUNE.—On trouve dans la racine de morin jaune (*morinda citrifolia*) un principe colorant jaune bien défini, cristallisant par le refroidissement de sa dissolution alcoolique; c'est la morindine. Les alcalis la font passer au rouge-orangé. La chaleur la transforme en morindone, qui se présente sous forme d'aiguilles rouges.

MATIÈRES D'ORIGINE ANIMALE ET VÉGÉTALE NON CLASSÉES.

GÉLATINE.— La gélatine ($C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}$) est incolore, transparente, inodore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Elle fond à une douce chaleur. Soumise à une température un peu élevée, elle se décompose.

L'eau froide la gonfle et la ramollit sans la dissoudre. L'eau bouillante la dissout, et par le refroidissement la liqueur se prend en une gelée transparente. Elle est insoluble dans l'alcool, qui la précipite de sa dissolution aqueuse.

L'acide sulfurique transforme la gélatine en glycocolle ($C^{4}H^{5}AzO^{4}$) ou sucre de gélatine.

On retire principalement la gélatine des os des animaux domestiques. (V. *Gélatines et colle forte.*)

FIBRINE [1]. — La fibrine se rencontre dans le sang et la chair

[1] Le sang renferme un grand nombre de matières; il se compose principalement de deux parties, l'une liquide, l'autre solide.

La partie liquide ou sérum, qui, chez l'homme, forme les $\frac{87}{100}$ du sang est d'un jaune rouge très-faible, d'une saveur fade et salée, sa densité = 1,027:

musculaire des animaux, et se trouve aussi, mais en plus petite quantité, dans les végétaux.

Cette matière est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Une longue ébullition dans l'eau l'altère et la rend en partie soluble. Les acides la transforment en une masse gélatineuse, soluble dans l'eau et les alcalis. L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé par la fibrine. Le même acide, en solution concentrée, la dissout en produisant une belle coloration bleue, tirant sur le violet.

On l'extrait du sang frais, en battant celui-ci avec un petit balai, aux brins duquel viennent bientôt s'attacher des filaments de fibrine, qu'on purifie facilement par un lavage à grande eau, des traitements par l'alcool, par l'éther, par une solution acide faible, et enfin par un dernier lavage à l'eau distillée après lequel on n'a plus qu'à dessécher la matière à 100°.

CRÉATINE. — La créatine est neutre, incolore, inodore, soluble dans l'eau, cristallisée en aiguilles transparentes, représentées par la formule $C^8H^9Az^3O^4+2HO$.

Elle n'est pas altérée par les acides étendus. Les acides concentrés l'attaquent, et forment avec elle un alcali, la créatinine, $C^8H^7Az^3O^2$. Les alcalis concentrés la décomposent, et donnent naissance à une nouvelle base, la sarcosine.

On extrait la créatine en traitant la viande hachée par son poids d'eau froide. Quand on a épuisé une certaine quantité de viande, on chauffe le liquide, on filtre, on évapore au cinquième; on traite par l'eau de baryte, qui précipite les sulfates, phosphates, etc.; on filtre, on évapore la solution de façon qu'elle soit réduite environ au vingtième de son volume primitif, puis on l'abandonne à l'évaporation spontanée.

elle possède une réaction légèrement alcaline au papier de tournesol. A la température de 76° elle se coagule.

La partie solide ou caillot se dépose du sang fraîchement retiré de l'animal, sous forme d'une gelée ferme, consistante, formant une trame fibreuse qui retient la matière colorante à laquelle le sang doit sa couleur rouge; cette matière appelée hématosine, renferme environ 10 pour 100 d'oxyde de fer.

Ces deux substances sont accompagnées dans le sang de globules sphériques ou elliptiques, toujours très-petits et constitués par de la lymphe, des matières grasses ou du chyle. Ces globules ont chez l'homme $\frac{1}{100}$ de millimètre de diamètre.

ALBUMINE. — Cette substance est très-répandue dans le règne animal et le règne végétal. Le blanc d'œuf peut être regardé comme une dissolution concentrée d'albumine dans l'eau.

L'albumine pure est liquide, inodore, incolore. Elle se dissout dans l'eau froide; chauffée à 65°, cette dissolution devient opaline; à 75°, l'albumine se coagule, c'est-à-dire passe à l'état solide, et dès lors devient complétement insoluble dans l'eau.

L'albumine est précipitée de sa dissolution et coagulée par l'alcool et un grand nombre de réactifs. Elle forme avec certains sels des composés insolubles, nótamment avec le sublimé corrosif dont elle entrave ainsi les propriétés toxiques.

CASÉUM OU CASÉINE. — La caséine se rencontre dans le lait; c'est cette substance qui constitue la base des fromages.

La caséine est blanche, pulvérulente, inodore, insipide, très-peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, soluble dans les alcalis; elle rougit légèrement la teinture de tournesol. Les acides, excepté l'acide phosphorique, la précipitent tous de sa disssolution.

On extrait le caséum du lait, en traitant celui-ci par une petite quantité d'acide sulfurique. Le précipité, lavé longtemps à grande eau et traité à froid par une solution de carbonate de soude, se dissout. On précipite la caséine de cette dissolution par l'acide sulfurique, puis on lave le précipité à l'eau distillée. (V. *Lait, beurres et fromages.*)

GLUTEN.—Cette substance se rencontre dans les végétaux, mais surtout dans le blé. La farine de froment en renferme une très-grande proportion.

Le gluten humide est grisâtre, plastique, inodore, quand il est récemment préparé; lorsqu'il est sec il présente un aspect corné. A l'air, il s'altère assez vite; soumis à l'action de l'alcool bouillant, il abandonne trois substances particulières:

La glutine, analogue à l'albumine; la caséine dite végétale; toutes deux solubles dans l'alcool, et une substance qui y est insoluble et qui a de très-grandes analogies avec la fibrine. (V. *Farines, pain, fécules.*)

ALLANTOÏNE. — Cette substance se rencontre dans les eaux de l'amnios de la vache; elle cristallise en prismes blancs, inodores, insipides, neutres aux réactifs colorés, solubles dans l'eau, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid. Sa composition est représentée par la formule $C^4H^3Az^2O^3$.

On prépare artificiellement l'allantoïne en traitant l'acide urique en suspension dans l'eau par l'oxyde puce de plomb; l'acide se dissout, il se dégage beaucoup d'acide carbonique, et par le refroidissement du liquide, il se forme des cristaux d'allantoïne.

ALLOXANE. — L'alloxane ($C^8H^4Az^2O^{10}$) cristallise en prismes très-solubles dans l'eau, pouvant développer une belle couleur pourpre par leur contact avec la peau. On la prépare en traitant l'acide urique par l'acide nitrique, d'une densité = 1,4.

ALLOXANTINE.—Cette substance ($C^8H^4Az^2O^{10}$) s'obtient quand on traite l'alloxane par l'hydrogène sulfuré. Elle cristallise en prismes obliques, solubles dans l'eau, rougissant les couleurs végétales, et développant une belle couleur pourpre au contact de l'ammoniaque.

MUREXIDE.—La murexide ($C^{12}H^6Az^5O^6$), dite aussi *purpurate d'ammoniaque*, cristallise en prismes quadrilatères, d'une belle couleur, vert doré par réflexion, et rouge par transmission. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide.

On prépare la murexide en traitant par 20 parties d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, un mélange de 60 parties d'eau, d'un partie d'alloxantine et 1,75 partie d'alloxane. La murexide se dépose par refroidissement de la liqueur.

E. COLLINET.

NOTIONS DE PHYSIQUE

CHAPITRE Ier. — PESANTEUR.

PESANTEUR ET POIDS.—Tout corps abandonné à lui-même tombe jusqu'à ce qu'un obstacle vienne le retenir. On a donné le nom de pesanteur à la cause, quelle qu'elle soit, de cette chute.

Quand un corps s'appuie sur un obstacle qui empêche sa chute, il presse sur cet obstacle avec un effort que l'on appelle poids du corps.

Des poids employés.—L'unité de poids est le poids d'un centimètre cube d'eau distillée pris à la température de 4°. On lui donne le nom de gramme. Le décagramme, l'hectogramme, le kilogramme, sont des multiples du gramme représentant 10, 100, 1000 grammes; les sous-multiples sont le décigramme, le centigramme, le milligramme.

BALANCE. — Pour déterminer le poids d'un corps, on se sert de

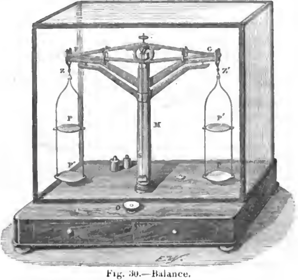


Fig. 30.—Balance.

FG, fléau. M, pilier. ZZ', suspension des plateaux. S, aiguille. P, P', P'', P''', plateaux.

la balance. Cet instrument se compose d'une barre rigide tra-

versée en son milieu par un prisme d'acier trempé très-dur (le couteau), qui repose par son tranchant sur un plan horizontal d'acier ou mieux d'agate. Aux deux extrémités du fléau on suspend par un mode de suspension délicat deux plateaux destinés à recevoir les poids et les corps à peser. Enfin une aiguille attachée perpendiculairement au milieu du fléau présente son extrémité mobile devant un cadran divisé. Elle indique les diverses positions de la balance. Quand le fléau est horizontal, l'aiguille se trouve au 0° du cadran.

Pesée simple. —Pour peser un corps, on le met dans un des plateaux, on place ensuite des poids titrés dans l'autre plateau, et quand l'aiguille se maintient au zéro, les poids que l'on a employés représentent le poids du corps.

La pesée n'est exacte que si la balance est bien construite. Pour cela, il faut 1°: que l'aiguille se trouve au zéro quand les deux plateaux sont vides ; 2° que le couteau divise le fléau en deux moitiés bien identiques; 3° que la balance soit très-sensible, c'est-à-dire s'incline sous l'action d'un poids très-petit.

Actuellement les constructeurs sont arrivés à une perfection telle qu'une balance chargée de plusieurs kilogrammes, accuse nettement une différence de poids de 1 milligramme, et les balances de prix médiocre pèchent seules par défaut de sensibilité. Mais il est impossible d'obtenir que les deux moitiés du fléau soient égales.

Double pesée.—Borda a fait connaître un procédé pour peser exactement avec une balance sensible, quelles que soient les inégalités du fléau et des plateaux.

A cet effet, on met le corps dans un plateau : on fait équilibre avec des corps quelconques placés dans l'autre plateau. Quand l'aiguille se tient au zéro, on retire le corps, on le remplace par des poids titrés, de manière que l'aiguille revienne au zéro. Il est évident que ces poids titrés représentent le poids du corps qu'ils remplacent.

Cette méthode a pris le nom de méthode de la double pesée. On peut l'abréger au moyen de tares préparées d'avance.

Des tares. — Ces tares sont de 20gr, 30gr, 60gr, 100gr, etc. On prend l'une de ces tares telle que son poids soit plus grand que celui du corps, et on la place dans l'un des plateaux. Dans l'autre plateau on met le corps, puis les poids titrés nécessaires pour amener l'aiguille au zéro. On note ces poids. On les enlève ainsi que le corps, et on équilibre la tare avec des poids titrés.

Ces poids sont connus à peu près d'avance, ils ont dû être marqués sur la tare préalablement. Mais comme les petits dérangements survenus à la balance peuvent avoir amené des modifications, la tare doit être vérifiée chaque fois : d'ailleurs cette vérification est très-courte.

Soit 60gr,005 le poids qui fait équilibre à la tare; soit 41gr,567 le poids qui lui fait équilibre quand le corps est ajouté; le poids du corps sera 60gr,005 diminués de 41gr,567, c'est-à-dire 18gr,438.

Toute pesée doit être faite par cette dernière méthode que l'on modifie suivant les circonstances.

DES LIQUIDES.

Un liquide est un corps qui prend la forme des vases dans les quels il est contenu; ses parties sont très-mobiles les unes par rapport aux autres; la force qui les tient unies est facile à vaincre.

Les conditions d'équilibre des liquides, et les phénomènes qui en résultent, peuvent être expliqués et prévus en ayant recours : 1° à ce fait que les liquides sont pesants; 2° à ce principe que les liquides transmettent intégralement dans tous les sens la pression exercée en un point de leur surface.

Principe de Pascal.—Nous allons exposer d'abord ce principe dû à Pascal, qui le découvrit en étudiant les divers phénomènes de l'hydrostatique.

Soit un vase de forme quelconque plein de liquide et percé en A et B de deux ouvertures égales. Si l'on bouche ces deux ouvertures par deux pistons mobiles, tenus d'abord en équilibre par des pressions convenables, on verra que toute pression nouvelle exercée sur l'un d'eux A se transmettra intégralement au-dessous de B; on le reconnaîtra en constatant que B ne demeurera en repos qu'à la condition d'être soumis à une pression nouvelle égale à celle que l'on a ajoutée sur A. Ceci est vrai, quelle que soit la position de A et de B.



Fig. 31.—Principe de Pascal.

Presse hydraulique. — D'après cela soient deux vases cylindriques V et V′ de diamètres très-inégaux et réunis par un tube de communication T. Versons du liquide dans ces deux vases, et plaçons au-dessus deux pistons P et P′ qui les ferment exactement. Il résulte du principe de la transmission des pressions que toute pression exercée sur P (le petit piston) se transmettra intégra-

lement à toutes les surfaces de même dimension que P qui composent P'. Si, par exemple, la base du piston P est 1cq, celle de P' égale à 100cq, toute pression exercée sur P tendra à soulever P' avec un effort centuple. Un homme pressant sur P équilibrera les efforts de 100 hommes exercés sur P'.

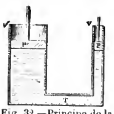


Fig. 32.—Principe de la presse hydraulique.

La machine que nous venons de décrire s'appelle presse hydraulique. Elle est fréquemment employée dans l'industrie pour exercer des pressions énergiques au moyen d'efforts comparativement faibles. Dans ce but, la tige du piston G porte une plate-

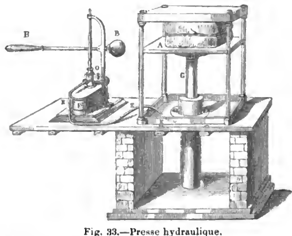


Fig. 33.—Presse hydraulique.

BB, levier faisant mouvoir le petit piston.
F, reservoir d'eau.
EE, tuyau communiquant.
G, tige du gros piston.
A, plate-forme portant la substance soumise à la pression.

forme horizontale A qui est en regard d'une autre invariable. La substance à presser se met entre les deux plate-formes.

La presse hydraulique sert à l'extraction des huiles, du jus de la betterave, etc.

Elle peut être employée à exercer de fortes tractions : pour essayer les câbles, la résistance des matériaux, etc. Un manomètre, en communication avec le liquide, indique quelle est la pression à chaque instant, quelle est la traction au moment de la rupture du câble. En Angleterre, on s'en est servi pour élever

sur leurs piliers les tubes de fer qui composent le pont jeté entre l'Angleterre et l'île d'Anglesey.

Pression d'un liquide sur le fond d'un vase.—Les liquides, en vertu de leur poids, pressent sur le fond des vases qui les contiennent. Mais en vertu du principe de la transmission des pressions, cette pression est généralement toute différente du poids du liquide contenu dans le vase. On a trouvé que la pression sur le fond d'un vase est égale au poids d'une colonne liquide qui aurait pour base le fond du vase, et pour hauteur la hauteur du liquide au-dessus de ce fond.

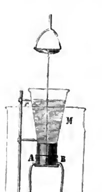


Fig. 34.—Pression sur le fond d'un vase.

Ainsi, par exemple, imaginons un vase de forme quelconque, une carafe, un verre, une terrine ; dans ce vase dont le fond est 50^{cq}, le liquide monte à 20^{c} de hauteur : pour connaître la pression, il faudra calculer le poids de la colonne liquide dont la base est 50^{cq}, et la hauteur 20^{c}.

Pour démontrer qu'il en est ainsi, on suspend le fond mobile AB d'un vase M à l'extrémité du fléau d'une balance comme le montre la figure ci-contre, et l'on observe le poids qui, dans le plateau, fait équilibre à la pression exercée sur le fond. Pendant l'expérience, le vase M est soutenu par un support C.

Pressions contre les parois.—Mais le liquide ne presse pas seulement sur le fond, les couches supérieures du liquide exercent sur les couches qui les soutiennent des pressions qui se transmettent non-seulement de haut en bas, mais aussi dans tous les autres sens, c'est-à-dire latéralement, obliquement, et même de bas en haut. Ce sont des conséquences directes du principe de la transmission des pressions que nous avons établi ; nous pourrions donc nous abstenir de nouvelle démonstration. Toutefois voici des faits vulgaires qui nous serviront de preuve supplémentaire.

Si un vase, une auge par exemple, est bouché latéralement par une bonde qui ne soit pas suffisamment serrée, la bonde est chassée au dehors par le liquide du vase, ce qui montre bien qu'il exerce une pression latérale. Autre fait : que l'on imagine un bateau placé sur un bassin, si on vient à faire une ouverture au fond du bateau, l'eau jaillit comme chacun sait : c'est une preuve que le liquide presse de bas en haut contre le fond.

Turbines.—C'est sur ces pressions que repose la théorie d'appa-

reils fréquemment établis dans les usines, et connus sous le nom de *turbines*. En voici le principe : Un vase vertical plein d'eau est muni vers sa partie inférieure de tubes horizontaux, coudés tous dans le même sens, par lesquels l'eau peut s'écouler. La pression qui s'exerce contre la partie du coude située vis-à-vis chaque ouverture, pression qui n'est pas contre-balancée par une pression contraire détermine un mouvement de l'appareil : la rotation est en sens opposé du sens de l'écoulement. Si on tient les ouvertures bouchées, le mouvement n'a pas lieu, les pressions contre les bouchons équilibrent celles qui agissent dans la direction opposée.

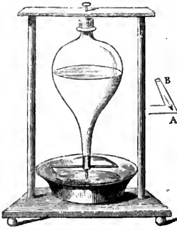


Fig. 35.—Tourniquet hydraulique (turbine.)
AB, détail des tubes coudés pour indiquer le sens de la pression.

Pour éviter toute erreur, nous devons ajouter que la pression d'un liquide pendant le mouvement n'est pas la même que pendant le repos. Dans le cas actuel elle est double.

Machines à colonnes d'eau. — On peut rapporter à la théorie précédente l'explication des machines à colonnes d'eau qui servent souvent à l'épuisement de l'eau qui inonde les mines.

Qu'on imagine un piston mobile dans l'intérieur d'un corps de pompe fermé à la partie supérieure et à la partie inférieure. On pourra faire monter le piston en mettant la partie inférieure du corps de pompe en communication avec un réservoir élevé plein d'eau. Quand le piston sera au plus haut point de sa course, on le fera descendre en donnant accès à l'eau au-dessus de la tête du piston, et en permettant l'écoulement de l'eau qui se trouve au-dessous. Une pièce, soit un tiroir, soit un système de robinets, permet de faire arriver ou sortir l'eau, quand il le faut. Ces machines sont fréquemment établies dans les mines ou usines situées au pied d'une colline.


Fig. 36.—Machine à colonne d'eau.

Le mouvement de va-et-vient du piston permet de faire fonctionner des pompes.

Vases communiquants.—Dans les vases communiquants (vases réunis vers leur partie inférieure par un tube EF) pour qu'un liquide soit en équilibre, il faut qu'il s'élève à la même hauteur ABCD dans chacun des vases.

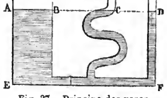


Fig. 37.—Principe des vases communiquants.

C'est sur ce fait que repose la théorie du niveau d'eau, celle des jets d'eau et celle des puits artésiens.

Principe d'Archimède.—Les pressions qu'un liquide exerce sur les corps qui s'y trouvent plongés soutiennent ces corps. Tout corps plongé dans un liquide perd une partie de son poids égale au poids du liquide déplacé.

Pour le reconnaître, on n'a qu'à peser un corps comme on le fait d'habitude; puis à le peser quand il est plongé entièrement dans l'eau en le tenant accroché par un fil très-fin au plateau d'une balance. On observera une diminution de poids, et si l'on connaît le volume du corps, on pourra constater que cette perte de poids est celle que nous avons énoncée.

C'est sur l'application de ce principe que repose la construction des machines ou instruments destinés à flotter à la surface de l'eau.

Supposons, en effet, un corps introduit dans un liquide. Ce corps sera soumis à deux actions en sens contraire : l'une, son poids qui tendra à le faire descendre, l'autre égale au poids du liquide déplacé, qui tendra à le faire monter. Le corps obéira à la force la plus grande, et si, par exemple, il pèse moins que l'eau à égalité de volume, il s'élèvera, montera en partie au-dessus du liquide, et ne s'arrêtera qu'au moment où il ne déplacera plus qu'un poids de liquide égal au sien.

Aréomètres.— Les aréomètres de Baumé, l'alcoomètre de Gay-Lussac ne sont que des corps flottants de cette nature : plus le liquide est dense, moins ils s'y enfoncent, car plus le liquide est dense, plus le volume de liquide déplacé doit être petit pour équilibrer le poids du corps. (V. *Essais par les volumes aréomètres.*)

DES GAZ.

On donne le nom de gaz à des corps qui occupent tout l'es-

pace qui leur est offert, quelque grand que soit cet espace. Les particules des gaz se repoussent donc les unes les autres.

Poids des gaz.— Les gaz sont pesants. On n'a pour le constater qu'à peser un vase vide, puis plein d'air; on reconnaît une différence de poids de $1^{gr},3$ environ par litre de gaz. Les gaz transmettent d'ailleurs les pressions comme les liquides : ce que nous ne tarderons pas à prouver dans de nombreuses circonstances.

Pression atmosphérique. Baromètre. — D'après ce qui précède, la couche d'air qui entoure le globe doit peser sur le sol comme un liquide le fait sur le fond d'un vase, et cette pression doit d'après ce principe de la transmission des pressions s'exercer sur tous les corps situés à la surface de la terre et dans tous les sens, aussi bien de bas en haut que de haut en bas, à gauche comme à droite.

Cette pression est mise en évidence et mesurée au moyen d'un instrument appelé baromètre.

Pour construire un baromètre, on prend un tube d'un mètre environ, fermé à l'une de ses extrémités, ouvert à l'autre ; on l'emplit de mercure. L'extrémité ouverte est alors bouchée avec le doigt, et le tube retourné est plongé dans une cuve à mercure. Si on retire le doigt, on voit la colonne de mercure du tube descendre et s'arrêter à peu près à une hauteur de 76 centimètres (A).

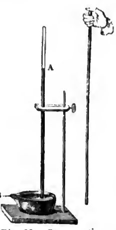


Fig. 38.—Construction du baromètre.

Cette colonne de mercure met en évidence la pression atmosphérique qui s'exerce sur la surface B du mercure de la cuvette, car, sans une pression sur cette surface, le mercure ne pourrait pas être soutenu dans le tube. Il y a mieux, elle donne la valeur de la pression : en effet, la colonne du tube ne peut être soutenue que par un effort équivalent à celui qu'exercerait une colonne de mercure de même hauteur, élevée sur le mercure de la cuvette.

Ainsi, sur une surface quelconque, l'atmosphère exerce une pression égale au poids d'une colonne de mercure qui aurait pour base cette surface, et pour hauteur 76 centimètres. En faisant le calcul, on voit que sur chaque centimètre carré cette pression est égale à 1 kilogramme environ.

Manomètres. — Maintenant nous pouvons faire comprendre les instruments dont on se sert pour évaluer les pressions dans les appareils tels que chaudières, presses hydrauliques, etc. Ces instruments s'appellent des manomètres.

Le manomètre à air libre se compose d'un tube recourbé, comme l'indique la figure ci-jointe. Ce tube contient du mercure qui s'élève à une hauteur convenable AB dans chacune de ses deux branches verticales. L'une de ses extrémités communique avec l'atmosphère, l'autre avec le fluide dont on veut évaluer la pression. A mesure que la pression du fluide augmente, le mercure est repoussé et refoulé d'un côté, il monte de l'autre. Quand l'équilibre est établi, on obtient la pression cherchée en ajoutant à la pression atmosphérique (poids d'une colonne de mercure de 76c de hauteur) le poids de la colonne de mercure qui s'élève au-dessus du niveau du mercure de la branche communiquant avec le fluide comprimé. Supposons, par exemple, que le manomètre soit en communication avec une chaudière à vapeur, que A′ et B′ soient les niveaux du mercure de chaque branche; la pression sur une portion de surface de la chaudière est égale au poids d'une colonne de mercure qui aurait pour base cette portion de surface, et pour hauteur la distance verticale de A′ et de B′ augmentée de 76c. Chaque centimètre carré supportera une pression égale à autant de fois 1kil,3 que cette colonne contiendra de fois 76c.

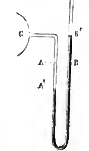


Fig. 39. — Manomètre à air libre.

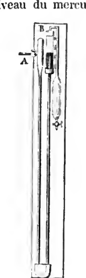


Fig. 40. — Manomètre à air comprimé.

Le manomètre à air comprimé se compose d'un tube, comme le précédent; seulement la communication avec l'atmosphère est interceptée : la branche B du tube est fermée et contient de l'air. Cet air en vertu de sa force élastique s'oppose à l'ascension du mercure avec un effort qui dépend de son volume. Cet effort peut être déterminé par le calcul en appliquant la loi de Mariotte. Mais d'habitude un manomètre à air se gradue par comparaison avec un manomètre à air libre.

A cet effet, on les adapte tous deux ensemble à la même chaudière, et quand le manomètre à air libre indique une pression de 1, 2, 3, etc., atmosphères, on marque ces mêmes indications au point où s'arrête le mercure dans le manomètre à air comprimé.

M. Bourdon a imaginé un manomètre construit sur un principe nouveau. L'instrument se compose d'un tube de métal aplati, qui est roulé en spirale; il est fermé et libre à l'une de ses extrémités, fixe à l'autre extrémité qui communique avec le fluide dont on veut mesurer la pression. L'extrémité libre porte une aiguille qui se met en mouvement par la déformation que subit la courbure du tube suivant la pression. On gradue l'instrument par comparaison avec un manomètre à air libre.

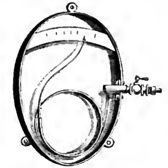


Fig. 41.—Manomètre Bourdon.

Machine pneumatique. — La machine pneumatique a pour objet d'enlever l'air contenu dans un vase auquel on donne le nom de récipient. Elle se compose de deux corps de pompe identiques. La figure ci-contre représente l'un de ces corps de pompe. Le piston P qui peut s'y mouvoir est percé d'une ouverture que ferme une soupape s'ouvrant de bas en haut. Il est traversé par une tige qui porte une soupape conique destinée à fermer le canal qui met en communication le récipient C avec le corps de pompe. Cette tige est terminée vers sa partie supérieure par un renflement qui ne peut traverser l'ouverture étroite du couvercle vis-à-vis de laquelle elle se trouve.

Voici le jeu de la machine. Supposons le piston au plus bas point de sa course et faisons-le monter. La soupape *s'* est soulevée et l'air du récipient se précipite en partie dans le corps de pompe vide. Abaissons le piston, la soupape *s'*, qui ne s'est pas beaucoup élevée au-dessus de l'ouverture qu'elle doit boucher, se ferme aussitôt, et la communication est interrompue entre le récipient et le corps de pompe. L'air isolé dans le corps de pompe augmente de force élastique à mesure que le piston s'abaisse, force la soupape du piston de se soulever : l'air comprimé sort, et quand le piston est arrivé au fond du corps de pompe, tout l'air venu du récipient est expulsé. En soulevant de nouveau le piston, on fait

sortir une nouvelle quantité d'air du récipient ; on le chasse ensuite du corps de pompe en abaissant le piston, et l'on arrive, par cette manœuvre répétée, à raréfier l'air de plus en plus.

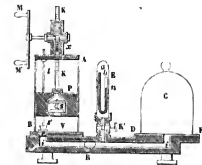


Fig. 42.—Coupe de la machine pneumatique.

MM', manivelle faisant mouvoir la roue dentee *x*.
KK, crémaillere formant la tige du piston.
AB, corps de pompe.
P, piston.
ss', soupapes.
ii, communication avec le récipient.
C. récipient.
DF, plateau.
E, éprouvette renfermant un manometre *ab*.
R, robinet interceptant la communication avec le recipient.
R', robinet du manometre.

Théoriquement, chaque coup de piston enlève une nouvelle quantité d'air du récipient, et il semble que l'on peut obtenir un vide aussi absolu que l'on voudra. Pratiquement, il n'en est pas ainsi : ce qui s'y oppose, c'est que le piston arrivé au plus bas point de sa course ne touche pas exactement au fond du corps de pompe. M. Babinet a imaginé un perfectionnement qui permet d'obtenir un résultat plus parfait. Toutefois la machine que nous avons décrite suffit pour tous les usages industriels.

Pour évaluer la force élastique de l'air qui reste dans le récipient, on adapte à la machine un récipient additionnel E, qui contient un baromètre tronqué de 1 à 2 décimètres de hauteur, Ce baromètre se compose d'un tube recourbé fermé en *a*, ouvert en *b*. La branche *a*, remplie de mercure, reste pleine quand l'instrument se trouve à l'air libre ; mais quand la pression de l'air contenu dans le récipient devient plus faible, la colonne de mercure ne peut plus être soutenue tout entière ; elle descend, et la différence des hauteurs des deux colonnes donne la force élastique de l'air restant.

La machine pneumatique, telle que nous l'avons décrite, doit avoir deux corps de pompe et deux pistons; sans cela, vers la fin de l'opération, il faudrait disposer d'une force considérable pour

soulever le piston que la pression atmosphérique empêche de monter. Les deux pistons sont liés à une même manivelle, de sorte que l'un des deux descend quand l'autre monte. La pression atmosphérique qui pèse sur le piston descendant équilibre celle qui s'exerce sur le piston montant et le jeu de la machine devient facile à exécuter.

CHAPITRE II. — CHALEUR.

DILATATIONS.—THERMOMÈTRES.

Parmi les phénomènes que peut produire la chaleur en agissant sur les corps, le premier que nous signalerons est le changement qu'elle fait subir à leur volume. Les corps se dilatent par la chaleur, ils se contractent par le refroidissement; ramenés dans les mêmes conditions de chaleur, ils reprennent toujours les mêmes dimensions.

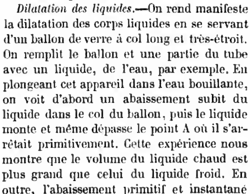


Fig. 43.—Expérience de S'Gravesande.

Dilatation des solides.—On le constate, pour les corps solides, au moyen de l'expérience de S'Gravesande. Une sphère métallique passe à frottement dans un anneau. Qu'on chauffe la sphère, elle devient trop volumineuse pour traverser l'anneau ; qu'on la refroidisse, elle traverse sans frottement; qu'on la ramène dans les conditions de chaleur primitives, son passage s'effectuera comme dans les circonstances primitives.



Fig. 44.—Démonstration de la dilatation des liquides.



Dilatation des liquides.—On rend manifeste la dilatation des corps liquides en se servant d'un ballon de verre à col long et très-étroit. On remplit le ballon et une partie du tube avec un liquide, de l'eau, par exemple. En plongeant cet appareil dans l'eau bouillante, on voit d'abord un abaissement subit du liquide dans le col du ballon, puis le liquide monte et même dépasse le point A où il s'arrêtait primitivement. Cette expérience nous montre que le volume du liquide chaud est plus grand que celui du liquide froid. En outre, l'abaissement primitif et instantané

qui a lieu au premier moment, quand la chaleur n'a encore pénétré que le verre, fait voir que l'enveloppe vitreuse s'est aussi dilatée.

On a démontré que la capacité d'un vase augmentait par la chaleur comme ferait une masse de la substance qui le forme, si cette masse pleine avait pour volume total la capacité même du vase.

Dilatation des gaz.—On emploie un appareil analogue au précédent pour démontrer que les gaz se dilatent par la chaleur. Une petite colonne A de liquide sert à isoler de l'atmosphère l'air contenu dans la boule et dans une partie du tube. On chauffe la boule, l'index est chassé.



Fig. 45.— Démonstration de la dilatation des gaz.

Remarques.—Avec ces deux appareils, il est facile de faire voir également que les liquides et les gaz se contractent par le refroidissement, et que, ramenés dans les mêmes conditions de chaleur, ils reprennent le même volume.

En faisant les expériences qui précèdent, on constatera que les solides se dilatent faiblement par la chaleur, que les gaz se dilatent beaucoup; les liquides ont une dilatation intermédiaire.

Thermomètre. — L'un quelconque des appareils qui précèdent peut servir à nous indiquer si un même milieu s'échauffe ou se refroidit, s'il reste dans le même état par rapport à la chaleur ou, comme l'on dit, s'il conserve la *même température.* Il peut aussi nous servir à reconnaître si un milieu est plus chaud qu'un autre : on n'aura qu'à observer le volume du solide, du liquide ou du gaz.

Un appareil construit dans ce but s'appelle un *thermomètre.*

Le thermomètre à mercure se compose d'un réservoir de verre auquel est soudé un tube cylindrique dont le diamètre intérieur est comparable à celui d'un cheveu ou, comme on dit, capillaire. Le réservoir et une partie du tube contiennent du mercure, dont on peut noter l'élévation par des divisions tracées le long de l'appareil, et de préférence sur le verre même qui le constitue.

Nous allons marquer ces degrés. On entoure d'abord l'instrument de glace pilée et fondante que l'on a introduite dans un vase percé de trous

Fig. 46. Thermomètre.

qui laissent écouler l'eau provenant de la fusion de la glace. Au point où s'arrête le sommet de la colonne de mercure, on marque 0°.

On plonge ensuite l'appareil dans la vapeur d'eau bouillante produite par une petite chaudière dont le couvercle porte un tube qui s'élève verticalement. Le thermomètre placé dans ce tube est à l'abri du refroidissement de l'air extérieur ; et même, pour plus de sûreté de ce côté, la vapeur ne peut s'échapper qu'après avoir circulé dans un espace annulaire formé par le tube dont nous avons déjà parlé et un second tube qui l'environne. Une ouverture sert à la sortie de la vapeur. Un manomètre à air libre M sert à reconnaître si sa tension ne dépasse pas la pression atmosphérique.

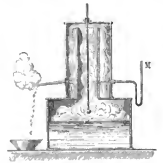


Fig. 47.— Graduation des thermomètres.

Au point où s'arrête le sommet de la colonne de mercure, on marque 100, si l'on opère à un instant où le baromètre s'élève à 76 centimètres, sans cela il y aurait une correction à faire.

L'intervalle compris entre 0 et 100 se partage en 100 parties égales qu'on appelle *degrés*, et la graduation se prolonge au-dessous de 0° et au-dessus de 100. Pour distinguer les degrés au-dessus de 0° des degrés au-dessous, on place le signe — (moins) avant le nombre qui exprime les derniers.

Il y a quelques années, on faisait usage du thermomètre Réaumur, dont le 0 s'obtenait comme celui du thermomètre centigrade, mais sur lequel le degré 80 était écrit là où nous marquons 100°.

En Angleterre, on se sert du thermomètre Fahrenheit, dont le 32ᵉ degré correspond à notre 0° et le 212ᵉ à notre 100ᵉ.

D'après cela, une température exprimée en degrés Réaumur se convertira en degrés centigrades en la multipliant par $\frac{5}{4}$.

Exemple : La température 28° R. correspond à $28 \times \frac{5}{4}$ degrés centigrades $= 35°$ centigrades.

Pour exprimer une température Fahrenheit en degrés centigrades, il faudra retrancher 32 et multiplier par $\frac{5}{9}$.

Exemple : La température 50° F. correspond à $(50-32)\frac{5}{9}$ degrés centigrades $= 18 \times \frac{5}{9} = 10°$ centigrades.

Pour déterminer une température avec quelque exactitude, il faut employer un thermomètre de petites dimensions, le laisser longtemps dans le milieu à étudier, le garantir de toute influence des causes étrangères de refroidissement ou de réchauffement; enfin l'observer, en faisant attention de ne pas l'influencer soi-même.

Souvent on évalue la température d'un liquide sans plonger le thermomètre au milieu du liquide jusqu'au point où s'arrête le sommet de la colonne de mercure. Il est alors indispensable de faire une correction que bien des observateurs négligent à tort, car la correction est de 18° à 20° pour des températures élevées. Voici la formule qu'il faut employer :

$$x = \frac{6480\,T - Nt}{6480 - N},$$

x est la température cherchée,

T la température observée,

t la température de l'air,

N la longueur exprimée en degrés de la colonne de mercure qui se trouve dans l'air extérieur.

Le mercure se solidifie à —40°; il se réduit en vapeur à 360° : l'usage du thermomètre à mercure est donc limité entre ces deux températures.

Pour les températures, plus basses que 30° à 35° au-dessous de zéro, on est forcé d'employer un autre thermomètre : c'est le thermomètre ordinaire, dans lequel le mercure est remplacé par l'alcool. Ce thermomètre se gradue par comparaison. Malheureusement jusqu'ici ces instruments ont été mal construits, avec des alcools très-inégalement chargés d'eau. Les indications données par les divers observateurs ne sont guère comparables. Si l'on veut employer des thermomètres à alcool pour la détermination d'une basse température, on devra faire usage comme liquide d'alcool absolu, et ne pas manquer de le signaler; sans cela, les recherches exécutées n'auraient aucune valeur. Pour déterminer les températures plus élevées que 360° au-dessus de zéro, on a proposé bien des instruments. Le meilleur à employer serait le pyromètre à air; mais il n'est possible d'en faire usage que dans les laboratoires.

Pyromètre de Wegwood. — Pour les fabriques, Wegwood a proposé un instrument fondé sur le retrait que prend l'argile par la cuisson, retrait qui est d'autant plus considérable que l'argile

a été soumise à l'action d'une chaleur plus intense. Le pyromètre de Wegwood se compose de règles métalliques *ab*, *cd* fixées sur une plaque et formant une rainure qui va se rétrécissant de l'une de ses extrémités à l'autre. Des cylindres de kaolin, d'une forme et d'un volume déterminés, sont introduits dans la rainure. Quand ils n'ont pas été chauffés, ils pénètrent jusqu'au 0° seulement; mais plus on les chauffe, plus ils entrent profondément.



Fig. 48.—Pyromètre de Wegwood.

Cet instrument ne donne qu'une approximation grossière. Dans les fabriques, les ouvriers préfèrent se guider sur la couleur du feu, l'aspect des matières fondues, ou mieux sur les modifications subies par quelques parcelles des substances que l'on traite : ce sont des *montres*.

Coefficient de dilatation de solides. — Lorsqu'un corps solide est chauffé, il se dilate d'une quantité égale pour chaque degré d'élévation de la température.

On nomme *coefficient de dilatation linéaire* d'un corps la quantité dont s'accroît par chaque degré d'élévation de la température une barre dont la longueur serait l'unité à 0°.

Voici le coefficient de dilatation linéaire des principales substances :

Verre....................	0,000 008
Fer.......................	0,000 012
Or........................	0,000 014
Cuivre....................	0,000 017
Laiton....................	0,000 018
Argent....................	0,000 019
Étain.....................	0,000 022
Plomb.....................	0,000 028
Zinc......................	0,000 031

Au moyen des nombres de ce tableau, on parvient aisément à déterminer la longueur d'un corps à toute température, quand on connaît sa longueur à une température donnée. On fait usage de la formule $L' = \frac{L(1+lt')}{(1+lt)}$, ou mieux, dans la pratique, on prend la formule plus simple $L' = L[1+l(t'-t)]$,

L' représente la longueur à t'°,

L — — à t°,

— le coefficient de dilatation.

Exemple : La longueur d'une barre de cuivre est 3^m à $10°$, quelle sera sa longueur à $100°$?

Longueur à $100° = 3[1 + 0,000\,017 \times 90] = 3 \times 1,00153 = 3^m,0046$.

On détermine par une formule analogue la surface S' d'un corps à $t'°$ connaissant sa surface S à $t°$.

$$S' = S[1 + s(t' - t)],$$

s représente alors le coefficient de dilatation superficielle, qui est le double du coefficient de dilatation linéaire. Ainsi, pour le cuivre, $s = 0,000034$.

Même formule pour déterminer les volumes :

$$V' = V[1 + K(t' - t)],$$

K est ici le triple du coefficient de dilatation linéaire.

Loi de dilatation des liquides.— Les liquides se dilatent aussi par la chaleur ; mais la loi de leur dilatation est très-complexe : elle varie avec la nature des liquides, et n'a été étudiée que pour un petit nombre d'entre eux. Les liquides n'ont pas de coefficients de dilatation ; un seul fait exception : c'est le mercure, dont le coefficient de dilatation est $\frac{1}{5550}$. Par conséquent, la formule donnée plus haut pour calculer le volume d'un corps solide à toute température pourra servir à calculer celui d'une masse de mercure. Mais dans le cas d'un liquide autre que le mercure, elle n'est pas applicable.

Maximum de densité de l'eau.—Parmi les liquides dont la dilatation a été étudiée, nous devons citer l'eau : elle présente une anomalie singulière qui n'a été observée avec aucun autre corps. Lorsque l'eau à 0° est chauffée, elle commence par diminuer de volume ; cette diminution de volume a lieu pendant le passage du liquide de 0° à 1°, de 1° à 2°, et ainsi de suite jusqu'à 4°. A partir de 4°, la diminution cesse ; elle est suivie d'une dilatation qui continue tant que la température s'élève. A 4°, l'eau a donc son volume le plus petit et conséquemment sa densité la plus grande ou, comme l'on dit, son maximum de densité.

Loi de dilatation des gaz.—Quant aux gaz, leur dilatation suit une loi très-simple, celle même à laquelle obéissent les corps solides. De plus, tous les gaz sous le même volume se dilatent sensiblement de la même quantité pour la même élévation de température. Leur coefficient commun de dilatation est 0,00367. On pourra donc calculer le volume d'un gaz à $t'°$, connaissant son volume à $t°$, par la formule donnée pour les solides,

$$V' = V[1 + \alpha(t' - t)]$$

en prenant $\alpha = 0,00367$.

Applications. — La dilatatiou des corps par la chaleur est très-importante à considérer dans un grand nombre d'opérations industrielles. Les travaux les mieux établis d'ailleurs peuvent être gravement compromis, si on ne laisse pas un jeu convenable aux pièces qui doivent se dilater ou se coutracter par les variations de température auxquelles elles sont soumises. Aussi, dans l'établissement des rails des chemins de fer, dans la pose des fils télégraphiques, dans l'ajustement des tuyaux de conduite des eaux, etc., on a soin d'employer des moyens convenables pour que le phénomène de changement de volume puisse s'exécuter sans danger pour l'œuvre. Un libre espace est laissé aux mouvements imprimés par les changements de température.

CHALEURS SPÉCIFIQUES.

Quand on veut élever la température d'un corps, il faut donner à ce corps de la chaleur. Les physiciens out recherché quelle quantité de chaleur il fallait fournir à un poids quelconque de chaque substance pour l'échauffer d'un nombre voulu de degrés. Ce sont les résultats de leurs études sur ce sujet que nous nous proposons actuellement de faire connaître.

Les physiciens ont poursuivi cette étude en retournant la question. Au lieu de chercher combien il fallait donner de chaleur, par exemple, pour porter un corps de 0° à 50°, ils ont déterminé quelle quantité de chaleur le corps abandonnait en se refroidissant de 50° à 0°. Il est évident que l'une des quantités égale exactement l'autre.

Le premier résultat est celui-ci : Quand la température d'un corps s'abaisse, la quantité de chaleur perdue par ce corps est la même pour chaque degré d'abaissement de la température. Ainsi un corps qui, refroidi de 1° à 0°, abandonne de la chaleur, en abandonnera la même quantité en passaut de 2° à 1°, de 3° à 2°, et ainsi de suite. Pour faire comprendre une des méthodes au moyen desquelles la démonstration peut être donnée, imaginons que l'on chauffe un même corps successivement à 10°, 20°, 30°, etc., et qu'on l'introduise ensuite dans un trou creusé au milieu d'un bloc de glace fondante. Prenons des précautions convenables pour peser avec exactitude l'eau provenant de la glace que le corps fait fondre lorsqu'il se refroidit et arrive à 0°. Nous verrons que le corps en passant de 20° à 0° fait fondre deux fois plus de glace que s'il passe de 10° à 0°, et en général que le poids de la glace fondue est proportionnel à l'abaissement de température;

résultat qui peut s'énoncer sous cette autre forme : La quantité de chaleur abandonuée par un corps est constante pour un même abaissemeut de température, quelle que soit la température initiale de ce corps.

Chaleurs spécifiques des diverses substances.—En étudiant, par un procédé tout semblable au précédent, la quantité de chaleur abandonnée par des substances de nature diverse, on a trouvé que si l'on prenait des poids égaux de différentes substances, il fallait leur fournir des quantités de chaleur très-inégales pour élever leur température d'un même nombre de degrés.

En appelant *unité de chaleur* la quantité de chaleur qui élève de 1° la température de 1 kilogr. d'eau, on trouve que *la chaleur spécifique* d'un autre corps, celle qui est nécessaire pour élever de 1° la température d'un kilogramme de ce corps, est donnée par le tableau suivant :

Vinaigre	0,920	Argent	0,055
Acide azotique	0,661	Cuivre	0,094
Acide chlorhydrique	0,600	Etain	0,047
Acide sulfurique	0,350	Fer	0,110
Alcool	0,622	Acier	0,117
Éther sulfurique	0,520	Laiton	0,094
Essence de térébenthine	0,472	Mercure	0,029
Huile	0,309	Or	0,030
Verre	0,177	Platine	0,033
Soufre	0,188	Plomb	0,029
Carbone	0,250	Zinc	0,092

Applications.—Le tableau qui précède permet de résoudre une question importante dans un grand nombre d'opérations industrielles. Soit à chauffer 50 kilogr. d'huile d'olive à la température de 60° : cette huile est contenue dans un vase de cuivre pesant 18 kilogr. On trouve aisément qu'il faudra fournir au vase un nombre d'unités de chaleur égale à $60 \times 18 \times 0{,}095$, et au liquide $50 \times 60 \times 0{,}309$, ou $102{,}6 + 927$. Total : 1029,6 unités de chaleur.

CHANGEMENTS D'ÉTAT.

Parmi les phénomènes purement physiques que la chaleur peut produire, il uous reste à étudier celui du changement d'état des corps : la réduction d'un corps solide à l'état liquide, celle d'un liquide à l'état de vapeur. Nous devrons aussi nous occuper du phénomène inverse, c'est-à-dire do la liquéfaction des vapeurs et de la solidification des liquides.

Fusion.—Tout le monde sait que la glace fond lorsque la tem-

pérature extérieure s'élève au-dessus de zéro; le phosphore, le soufre, les métaux, présentent les mêmes phénomènes quand le milieu qui les environne est convenablement échauffé. Deux circonstances intéressantes accompagnent ce changement d'état.

Température fixe de la fusion.—Voici la première : Quand un corps solide entre en fusion, un thermomètre placé en contact avec les parties du solide qui sont en fusion indique une température constante. Ainsi, que la glace fonde en un jour d'hiver, dans un milieu à peine suffisamment chaud pour opérer sa fusion, qu'elle fonde un des jours les plus chauds de l'été, qu'elle soit en fusion sous l'action d'un foyer incandescent, il arrivera toujours qu'un thermomètre plongé au milieu de cette glace fondante marquera 0°. La seule condition à observer pour la réussite de l'expérience est que l'eau qui se forme puisse s'écouler aussitôt formée : cette eau après le changement d'état peut évidemment s'échauffer.

Le tableau suivant donne la température de fusion de différents corps.

Or pur	1250	Alliage de 4 de bismuth, 1 de plomb, 1 d'étain	94
Or au titre des monnaies	1180	Phosphore	43
Argent pur	1000	Acide stéarique	70
Bronze	900	Cire blanche	68
Antimoine	432	Blanc de baleine	49
Zinc	360	Suif	33.3
Plomb	320	Glace	0.0
Bismuth	262	Mercure	—39°
Étain	230		

Chaleur latente de fusion.—La seconde circonstance importante à signaler est l'absorption de chaleur qui accompagne le phénomène.

Black la découvrit en observant avec quelle lenteur la glace fondait pendant les temps de dégel, et rendit le fait saillant par l'expérience suivante : Il plaça dans un vase un poids déterminé de glace fondante, c'est-à-dire au milieu de laquelle le thermomètre marquait 0°; dans un autre vase aussi pareil que possible au précédent, il mit le même poids d'eau à la même température 0°, et il exposa les deux vases en même temps à une douce chaleur qui agissait également sur tous deux. Il reconnut que le thermomètre placé dans l'eau s'élevait d'une manière continue de 0° à 1°, 2°, 3°, etc., mais que l'autre thermomètre ne montait que de quantités insensibles tant que la plus grande partie de la glace n'était pas fondue. Il en conclut que la glace pour fondre absorbe de la chaleur que le thermomètre n'accuse pas, cha-

leur qu'on a appelée *chaleur latente*. Des expériences précises ont montré que la chaleur latente de fusion de la glace était égale à 79 unités de chaleur ; en d'autres termes, pour fondre un kilogramme de glace sans modifier sa température, il faut la même quantité de chaleur que pour élever la température de 1 kilogramme d'eau depuis 0° jusqu'à 79°.

Cette absorption de chaleur latente a été constatée avec un grand nombre de corps ; mais le nombre exact qui la représente n'a été déterminé que pour un petit nombre d'entre eux. Il est sans intérêt de les citer.

Mélanges réfrigérants.—Cette énorme quantité de chaleur que les corps exigent pour fondre rend compte des effets réfrigérants produits par certains mélanges. Si l'on met en présence deux corps et que, par suite de leur influence réciproque, l'un d'eux ou tous deux se liquéfient, cette liquéfaction ne peut s'opérer qu'avec absorption de chaleur. Les corps environnant le mélange, sont dès lors privés d'une partie de la chaleur qu'ils contenaient et sont par suite refroidis.

Voici le tableau des principaux mélanges réfrigérants :

NUMÉROS.	MATIÈRES MÉLANGÉES.	QUANTITÉS.	ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.	
1	Sel ammoniac Azotate de potasse Eau	5 parties. 5 16	de +10°	à −12°,22
2	Azotate d'ammoniaque Carbonate de soude Eau	1 partie. 1 1	de +10°	à −13°,88
3	Sulfate de soude Acide azotique faible	3 parties. 2	de +10°	à −16°,11
4	Sulfate de soude Acide chlorhydrique	8 parties. 5	de +10°	à −17°,77
5	Neige Sel marin	1 partie. 1	de 0°	à −17°,77
6	Neige Chlorure de calcium hydraté	2 parties. 3	de 0°	à −27°,77
7	Neige ou glace pilée Sel marin	2 parties. 1	de −17°,77	à −20°,55
8	Neige Chlorure de calcium hydraté	1 partie. 2	de −17°,77	à −54°,44

VAPORISATION.—LIQUÉFACTION.—FORCE ÉLASTIQUE DES VAPEURS.

Chaleur latente.—Quand un corps passe de l'état liquide à l'état de vapeur, il absorbe une quantité de chaleur déterminée qui n'est pas sensible au thermomètre : c'est la chaleur latente de vaporisation. On peut se convaincre du fait en étudiant la marche que suit l'échauffement d'un liquide soumis à une source de chaleur. Prenons de l'eau froide, par exemple, et plaçons sur un fourneau allumé le vase qui la contient. Un thermomètre placé dans le liquide nous montre que la température s'élève jusqu'au moment de l'ébullition. Dès cet instant, dès que la vapeur se forme en bulles qui partent du fond pour crever à la surface, le thermomètre reste à une température absolument fixe (100° dans les circonstances normales), et cela quelque ardent que soit le foyer qui agit. La chaleur fournie par ce foyer pénètre donc à ce moment le liquide sans l'échauffer, son action consiste seulement à changer l'eau en vapeur.

On a trouvé que la quantité de chaleur absorbée par un kilogramme d'eau pour passer à l'état de vapeur était 540 unités de chaleur. C'est, comme on le voit, une quantité considérable; aussi la majeure partie du charbon dépensé pour faire fonctionner une machine à vapeur est employée non pas à échauffer l'eau froide contenue dans la chaudière, mais plutôt à convertir en vapeur l'eau déjà échauffée.

Liquéfaction.—La chaleur latente de vaporisation est abandonnée lorsque le corps vaporisé retourne de l'état gazeux à l'état liquide. Dans un grand nombre de fabriques on utilise cette chaleur latente, qui devient sensible au moment de la liquéfaction. Dans ce but, on fait rendre la vapeur produite par une chaudière au milieu du liquide que l'on veut échauffer. Le plus généralement on la fait circuler dans un tuyau qui serpente dans le liquide : elle se condense en élevant la température, et joue ainsi le rôle d'une source de chaleur.

Température de la vaporisation.—La formation des vapeurs peut s'opérer à des températures très-variables, qui dépendent de circonstances que nous allons faire connaître.

Évaporation.—Tout le monde sait que la vapeur peut se former dans l'atmosphère à toute température. Un linge mouillé, exposé à l'air, ne tarde pas à sécher; l'éther versé sur la main disparaît très-rapidement sous forme de vapeur, et cela a lieu à toute température, que l'atmosphère soit chaude ou froide. Ce premier mode de formation des vapeurs s'appelle *évaporation.*

La vapeur se forme par évaporation en l'absence de tout foyer de chaleur apparent : on pourrait croire qu'elle se développe sans absorber de chaleur. Il n'en est rien cependant. Cette absorption a lieu aux dépens de la chaleur des corps voisins, elle se manifeste par le refroidissement des corps en contact avec le liquide qui s'évapore. L'air se rafraîchit près des fontaines, des rivières, où une puissante évaporation a lieu ; l'éther refroidit le front qu'il humecte : ce sont des faits bien connus qu'il faut attribuer à l'absorption de chaleur.

Ébullition.—Le second mode suivant lequel la vapeur se forme, est l'ébullition. Dans ce cas, la température à laquelle la vapeur se dégage en faisant bouillonner le liquide est bien déterminée. Sous la pression de 76 centimètres l'eau entre en ébullition à 100°, l'alcool à 78°, l'essence de térébenthine à 160°, et ces températures sont invariables si les liquides purs sont soumis à une pression invariable.

Mais cette température de l'ébullition est modifiée par la pression ; elle s'abaisse à mesure que la pression diminue, s'élève quand la pression augmente. La pureté du liquide a aussi une grande influence sur le phénomène. On peut, en dissolvant divers sels dans l'eau, retarder la température de l'ébullition de 60° à 80°. Ainsi, une dissolution concentrée de chlorure de calcium n'entre en ébullition qu'à 180° environ.

La nature du vase a aussi une influence, mais cette influence est faible ; nous ne nous y arrêterons pas.

Applications.—On doit tenir grand compte dans les arts des résultats qui précèdent, et on ne manque pas de le faire.

Ainsi dans l'industrie des sucres, alors qu'il importe de concentrer rapidement les sirops sans les porter à une température de 100° qui les altérerait en peu de temps, on enlève en partie, au moyen d'une machine pneumatique, l'air qui se trouve au-dessus du liquide. La pression de l'air ainsi diminuée, l'ébullition a lieu à une plus basse température, sans altération profonde du produit.

Au contraire, quand il importe de placer la substance au contact de l'eau à une température plus élevée que 100°, on augmente la pression exercée sur le liquide. C'est ce qui a lieu dans les fabriques de gélatine. On met les substances animales avec de l'eau dans une marmite fermée ; la vapeur qui se dégage aux premiers moments vient presser sur l'eau, retarde son point d'ébullition, et permet de porter la température au degré convenable.

Force élastique des vapeurs.—Les vapeurs qui se développent

ainsi ont une force élastique dont il a été fait une application si importante qu'il est essentiel d'en connaître la valeur.

Voici les tensions ou forces élastiques de la vapeur d'eau.

TENSIONS de la vapeur en atmosphères.	TEMPÉRATURES correspondantes du liquide.	TENSIONS de la vapeur en atmosphères.	TEMPÉRATURES correspondantes du liquide.
¼	66°	12	190,0
½	82	13	193,7
1	100	14	197,19
1 ½	112,2	15	200,48
2	121,4	16	203,60
2 ½	128,8	17	206,57
3	135,1	18	209,4
3 ½	140,6	19	212,1
4	145,4	20	214,7
4 ½	149,06	21	217,2
5	153,08	22	219,6
5 ½	156,8	23	221,9
6	160,2	24	224,2
6 ½	163,48	25	226,3
7	166,5	30	236,2
7 ½	169,37	35	244,85
8	172,1	40	252,55
9	177,1	45	259,52
10	181,6	50	265,82
11	186,03		

Le tableau qui précède indique les tensions de la vapeur d'eau en contact avec le liquide qui l'a produite, comme elle se trouve par exemple, dans la chaudière où elle est engendrée. Dans ce cas, chaque tension est invariablement celle que nous avons inscrite : rien ne peut la changer. Mais si la vapeur échappée de la chaudière où elle s'est développée cesse d'être en contact avec le liquide générateur, elle peut changer de tension. Ce changement a lieu comme si le corps était un gaz; on en calculera tous les effets par les calculs applicables aux gaz.

Cette analogie des vapeurs et des gaz indiquée par la physique a été complétée et affermie par les expériences des chimistes, et de M. Faraday en particulier, qui a liquéfié un grand nombre de composés que l'on ne connaissait avant lui qu'à l'état gazeux.

PROPAGATION DE LA CHALEUR.

Nous venons de passer en revue les effets physiques que produit la chaleur; nous nous proposons maintenant d'étudier comment elle arrive aux corps, comment elle les pénètre.

La chaleur se communique d'un corps à un autre soit au contact, soit à distance.

Conductibilité.— La communication par contact s'observe dans une multitude de circonstances qu'il est superflu de rappeler ; tout le monde les connaît. On sait qu'une barre métallique chauffée à l'une de ses extrémités transmet à l'autre extrémité la chaleur qu'elle reçoit. Toutefois la transmission de la chaleur s'opère avec une inégale facilité selon la nature des corps, et l'industrie sait utiliser à propos ceux qui sont mauvais conducteurs ou ceux qui conduisent parfaitement. Aussi, lorsque dans les arts il est nécessaire de préserver un corps chaud du refroidissement que pourrait occasionner le milieu environnant, on l'entoure de ouate, de paille, de bois, et en général de substances mauvais conducteurs. C'est ce que l'on fait pour les tuyaux qui conduisent la vapeur, les cylindres des locomotives, etc. On enveloppe des mêmes substances les corps très-froids qu'il faut préserver de la chaleur du milieu environnant. Ainsi, en été, un morceau de glace peut se conserver plusieurs jours enveloppé dans un tissu de laine très-épais.

L'industrie, au contraire, emploie des corps excellents conducteurs de la chaleur quand elle veut que les échanges de chaleur soient rapides. C'est dans ce but qu'on emploie de préférence les chaudières de cuivre, c'est-à-dire formées d'un métal très-bon conducteur. On n'adopte celles de fer forgé que par économie.

Chaleur rayonnante. — Le second mode de propagation de la chaleur est celui où la chaleur va d'un corps à un autre sans employer aucun intermédiaire. Ainsi la chaleur arrive du soleil à la terre en traversant les espaces planétaires vides, les couches froides de l'atmosphère : elle vient tout autrement que par conductibilité, elle vient comme la lumière chemine. Cette chaleur, dite rayonnante, n'est pas seulement émise par le soleil, elle l'est par tous les corps. Ainsi un foyer de chaleur produit par la combustion des matières carbonées, un vase plein d'eau chaude, un objet, un appareil quelconque rayonnent de la chaleur.

On a cherché quel était le pouvoir rayonnant des différentes enveloppes dont un corps chaud pouvait être revêtu. On a trouvé que les métaux polis avaient un pouvoir rayonnant très-faible, les métaux dépolis en avaient un plus grand, enfin le noir de fumée est de tous les corps celui qui rayonne le mieux la chaleur. D'après cela, un vase de métal plein de liquide chaud se refroidira d'autant plus vite qu'il sera moins poli; le refroi-

dissement sera rapide si le vase est recouvert de noir de fumée.

La chaleur qui est ainsi émise et qui frappe une surface est en partie réfléchie, en partie absorbée, et cela en quantité variable, selon la nature de la surface ainsi frappée. On a constaté que le pouvoir absorbant d'un corps était égal à son pouvoir émissif. Ainsi c'est une surface recouverte de noir de fumée qui laissera pénétrer le plus abondamment la chaleur rayonnante; c'est un vase recouvert de noir de fumée qui, toutes choses égales d'ailleurs, s'échauffera le plus vite, quand il sera exposé à une source de chaleur rayonnante.

CHAPITRE III.—ÉLECTRICITÉ.

NOTIONS THÉORIQUES.

Premiers phénomènes. — Certains corps, tels que la résine, le verre, acquièrent par le frottement la propriété d'attirer les corps légers, les petits morceaux de papier, les barbes de plume. On a donné le nom d'*électricité* à la cause quelle qu'elle soit de ce phénomène, et, par extension, on appelle aussi *électricité* la partie de la physique qui traite des effets très-divers de la même cause.

La science de l'électricité s'est bornée à ce fait élémentaire jusqu'en 1727. C'est pendant cette année qu'un nouveau pas fut fait en avant. Gray découvrit qu'une tige de métal adaptée à l'extrémité d'un bâton de verre frotté prenait, par ce contact seul, la propriété d'attirer les corps légers, et cela dans toutes ses parties; c'est alors que l'on fut conduit à comparer l'électricité à un corps gazeux, à lui donner le nom de *fluide électrique*. On admit que l'électricité était un fluide qui se répandait sur toute la tige métallique, comme un gaz se répand dans tout l'espace vide qui lui est offert.

Corps bons conducteurs, Corps mauvais conducteurs. — Les corps qui laissent ainsi cheminer l'électricité sont dits *corps bons conducteurs*; ceux qui ne possèdent pas cette propriété sont des *mauvais conducteurs*. Voici un tableau qui indique les plus importants :

CORPS BONS CONDUCTEURS.	CORPS MAUVAIS CONDUCTEURS.
Métaux,	Résine,
Corps de l'homme,	Verre,
Sol,	Caoutchouc durci,
Air humide,	Air sec,
Végétaux humides,	Végétaux secs,
Fil de lin.	Soie.

Les résultats transcrits dans ce tableau font comprendre plusieurs faits qu'il est utile de signaler : une tige de métal perd son électricité dès qu'elle touche le sol, ou bien un corps conducteur en contact avec le sol. Ce fait tient à ce que l'électricité du métal se répand sur le sol bon conducteur; il n'en reste plus sur la tige métallique qu'une quantité trop faible pour produire une action sensible. Ainsi, quand on veut conserver l'électricité sur une pièce de métal, il faut ne pas la tenir à la main; il est nécessaire de la soutenir à l'extrémité d'un corps mauvais conducteur, tel qu'une tige de verre, qui, dans ce cas, prend le nom de *corps isolant.*

Pendule électrique.—Les expériences d'attractions électriques peuvent se répéter avec un appareil qu'on appelle *pendule électrique.* Celui que nous allons employer se compose d'une balle de sureau dorée (corps bon conducteur) soutenue par une série de corps isolants, c'est-à-dire par un fil de soie attaché à une tige de verre.

Des deux électricités.—Si l'on approche de la balle de sureau B un bâton de résine frotté A, la balle est attirée. C'est un fait que nous connaissons déjà. Mais dès qu'elle est venue en contact avec la résine, c'est-à-dire dès qu'elle a partagé l'électricité de la résine, un phénomène tout autre se manifeste. L'attraction n'a plus lieu, elle est remplacée au contraire par une répulsion. Si alors cessant d'approcher la résine, l'on approche un bâton de verre frotté, on constate une attraction nouvelle. Le fluide développé sur la résine n'est donc pas le même que le fluide développé sur le verre, puisque l'un repousse ce que l'autre attire. Il faut en conséquence admettre deux fluides électriques. Celui du bâton de résine a été nommé *fluide résineux* ou *négatif*, celui du verre frotté avec la

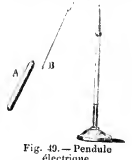


Fig. 49.— Pendule électrique.

laine *fluide vitré* ou *positif*. En répétant l'expérience du pendule sous toutes les formes, on est conduit à exprimer les résultats dans la formule qui suit : *Les électricités de même nom se repoussent, les électricités de nom contraire s'attirent.*

Pour terminer ces notions théoriques, ajoutons que les deux électricités se développent simultanément. Quand on frotte un corps, on peut constater que l'une des électricités se développe sur le corps frotté, l'autre sur le corps frottant. De là on a dit : les deux fluides préexistent dans tous les corps, mais ils sont combinés; leurs actions s'annulent comme contraires. Le frottement les sépare; c'est alors qu'elles se manifestent. On a appelé *fluide neutre* cette combinaison des deux fluides que tous les corps renferment.

Distribution de l'électricité. — Quand on étudie la distribution de l'électricité dont un corps est chargé, on reconnaît que toute l'électricité se trouve à la surface. On observe qu'elle se porte sur les parties les plus aiguës et qu'elle afflue surtout vers les pointes par lesquelles elle s'échappe abondamment. Ces résultats ont conduit à employer pour les appareils servant aux expériences d'électricité soit des pièces métalliques creuses, soit des appareils de bois recouverts de feuilles de métal. Ces appareils jouent le même rôle que s'ils étaient en métal massif, puisque l'électricité se tient à la surface seulement. On évite d'ailleurs soigneusement toute pointe qui laisserait échapper l'électricité : toutes les pièces sont arrondies.

MACHINES ET APPAREILS ÉLECTRIQUES.

Électrophore.—Pour obtenir de l'électricité dans les laboratoires, on se sert de deux appareils, soit de l'électrophore, soit de la machine électrique.

L'électrophore se compose d'un gâteau de résine coulé dans un vase plat de bois ou de métal et d'un plateau métallique qui peut être enlevé par un manche de verre. Pour se servir de l'instrument, on charge d'électricité négative le gâteau de résine en le battant avec une peau de chat, et l'on pose ensuite au-dessus le plateau. Le fluide négatif de la résine agit alors sur le fluide neutre du plateau, attire le fluide positif, repousse le fluide négatif et pro-

Fig. 50.—Électrophore.

voque la décomposition d'une partie du fluide neutre. La figure ci-jointe montre quelle est la disposition des fluides (les signes — sont des symboles qui représentent le fluide négatif séparé ; les signes +, le fluide positif). Que l'on touche le plateau D avec le doigt, le fluide négatif repoussé s'en ira dans le sol, et en enlevant le plateau par son manche de verre on aura une source d'électricité positive à sa disposition. Cet appareil est suffisant pour la plupart des expériences de chimie.



Fig. 51.—Distribution de l'électricité sur l'électrophore.

Un électrophore est souvent placé dans des circonstances assez défavorables pour ne donner que des effets insuffisants. Il importe de connaître les précautions à prendre pour qu'il fonctionne bien. La précaution principale est celle-ci : il faut éviter l'humidité. Ainsi on devra sécher le plateau et le manche isolant avec de la flanelle chauffée sur un réchaud. A ces conditions, le succès des expériences est assuré.

On commence à construire en Allemagne des électrophores avec une substance — le caoutchouc durci — qui ne prend jamais l'humidité. C'est, comme on le voit, une application nouvelle très-précieuse pour la physique. L'électrophore se compose alors d'une simple lame de cette substance sur laquelle repose le plateau que nous avons décrit. Au lieu d'enlever ce plateau avec un manche de verre, on l'enlève par des cordons de soie, qui prennent bien moins l'humidité. On a ainsi un appareil qui fonctionne en tout temps. Nous ne saurions trop fortement en conseiller l'adoption aux chimistes.

Machine électrique. — La machine électrique se compose d'un plateau de verre que l'on peut faire tourner autour d'un axe qui passe par son centre. Le plateau en tournant frotte entre deux paires de coussins rembourrés et se charge d'électricité positive, tandis que les coussins se chargent d'électricité négative. Une chaîne conduit l'électricité des coussins dans le sol. Quant à celle du plateau, elle sert à charger par influence de longs cylindres métalliques isolés, en regard desquels elle est amenée par suite du mouvement de rotation. Il se passe au début un phénomène analogue à celui que nous avons décrit en parlant de l'électrophore. Le fluide positif du plateau de verre décompose le fluide neutre du cylindre, attire le fluide négatif, repousse le fluide positif. Le fluide négatif attiré, surmontant la résistance de

l'air, neutralise le fluide positif du plateau. Dès lors les cylindres restent chargés d'électricité positive.

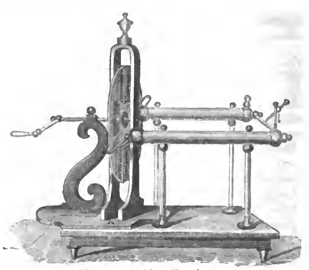


Fig. 52.—Machine électrique.

On voit par cette explication que la machine électrique se charge par une décomposition de fluide neutre, suivie d'une recomposition. Pour faciliter cette recomposition, on fixe aux cylindres des pièces en fer à cheval qui embrassent le plateau : elles sont armées de pointes par lesquelles le fluide négatif s'écoule plus sûrement. Quelques machines ne possèdent pas ces pièces, malgré leur avantage incontestable. On fera bien de ne jamais négliger de les adopter.

Les remarques que nous avons faites pour les électrophores s'appliquent également aux machines électriques. Il faut se garantir de l'humidité en séchant toutes les pièces qui ont le rôle de mauvais conducteur. A cela, il faut ajouter que les coussins doivent être cardés de temps à autre et recouverts d'or musif, ou mieux d'un amalgame métallique.

Le caoutchouc durci sert aussi en Allemagne pour la construction de nouvelles machines électriques; elles fonctionnent si régulièrement en tout temps que le gouvernement autrichien les a adoptées pour faire sauter les mines en enflammant la poudre au moyen de l'étincelle électrique.

Bouteille de Leyde.—L'électricité produite par une machine peut être recueillie et condensée dans un appareil auquel on a donné le nom de *bouteille de Leyde*. C'est un flacon de verre presque rempli par des feuilles de métal et recouvert, à peu près jusqu'au goulot, d'une lame d'étain. Une tige de métal traverse un bouchon fermant le goulot, plonge au milieu des feuilles métalliques et permet ainsi de mettre l'intérieur de la bouteille en relation avec les corps extérieurs.



Fig. 53. — Bouteille de Leyde.

Pour charger une bouteille de Leyde, on la tient à la main par la panse et l'on met la tige en contact avec une machine électrique. L'électricité positive développée sur la machine, se répand dans l'intérieur de la bouteille, agit par influence sur le fluide neutre de l'armature extérieure, retient le fluide négatif, repousse le fluide positif qui s'écoule dans le sol. Le fluide négatif retenu réagit à son tour, attire dans la bouteille une nouvelle quantité d'électricité positive de la source. Cette nouvelle quantité agit comme la première sur le fluide neutre de l'armature extérieure, d'où seconde réaction, puis une troisième s'opère, et ainsi, par actions et réactions successives, l'électricité de la source se condense dans la bouteille.

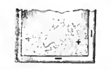


Fig. 54.—Distribution des deux électricités dans la bouteille de Leyde.

Étincelle. —Occupé jusqu'à présent de faire connaître les conditions favorables à la production de l'électricité, nous nous sommes abstenu de parler des applications. Nous allons nous occuper de ce point important.

Si l'on approche un corps conducteur d'un corps électrisé, tout le monde sait qu'une étincelle jaillit. Cette étincelle provoque les combinaisons et les décompositions. Les chimistes l'emploient fréquemment dans les analyses des gaz.

Eudiomètre. — L'appareil dont on se sert pour faire passer l'étincelle électrique à travers un gaz ou un mélange gazeux s'appelle un *eudiomètre*. Il se compose d'un tube de cristal E à parois très-épaisses, ouvert à l'une de ses extrémités, fermé à l'autre. L'extrémité fermée est traversée par une tige de fer ou de platine P′, par la paroi latérale pénètre une tige semblable P.

Ces deux tiges doivent être presque en contact, mais il faut qu'elles ne se touchent pas. Quand l'eudiomètre contient les gaz sur lesquels on veut expérimenter, il suffit de mettre la tige P en communication avec le sol et la tige P′ en communication avec un corps convenablement chargé d'électricité, pour que l'étincelle jaillisse au milieu des gaz dans l'intervalle compris entre les deux tiges.

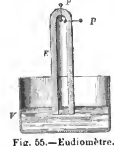


Fig. 55.—Eudiomètre.

PILES VOLTAÏQUES.

Pile de Volta.—Le parti que l'on peut tirer en chimie de l'électricité produite par le frottement se borne à peu près à l'application que nous venons d'indiquer. Le rôle de cet agent physique serait donc pour nous des plus modestes, si le génie de Volta n'avait enrichi la science d'un instrument nouveau : la pile, source permanente d'électricité. Ses effets chimiques sont de telle nature qu'il est impossible de produire la plupart d'entre eux au moyen des autres forces dont nous disposons. La pile est un instrument que nul autre ne peut remplacer.

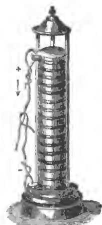


Fig. 56.—Pile de Volta.

A la suite d'expériences dues à Galvani, Volta fut conduit à admettre qu'en associant deux métaux, zinc et cuivre, avec un liquide, on produisait de l'électricité : il fut amené, en poursuivant ses idées dans leurs conséquences, à penser qu'en superposant un ensemble d'éléments pareils, il augmenterait l'action produite. Le résultat justifia ses prévisions. L'instrument tel qu'il le composa était formé d'un disque de cuivre placé sur une lame de verre, d'un disque de zinc superposé, et d'une rondelle de drap mouillé, puis il accumula de nouveau en suivant toujours le même ordre : cuivre, zinc, drap mouillé, qui formèrent une colonne, qui a pris le nom de *pile de Volta.*

Pôles. — Quand la pile est construite, il est aisé de reconnaître que la partie inférieure est chargée d'électricité négative.

la partie supérieure d'électricité positive. Ces deux parties opposées de la pile sont appelées pôles, et d'après l'électricité qui les charge l'une est dite pôle positif, l'autre pôle négatif.

Volta a donc découvert une source d'électricité résultant de ce mode d'assemblage des éléments dont sa pile est composée.

Pile de Wollaston.—La pile de Volta présente dans son emploi quelques inconvénients auxquels on a essayé de remédier par des dispositions meilleures. Voici ce que Wollaston a imaginé. La pile se compose (fig. 57) d'une lame de zinc *z* entourée d'une lame de cuivre *c* qui la contourne sans la toucher. La lame de zinc est

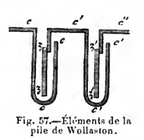


Fig. 57.—Éléments de la pile de Wollaston.

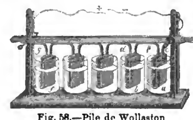


Fig. 58.—Pile de Wollaston montée.

soudée à une lame de cuivre *c′* qui, après s'être élevée, se recourbe, devient horizontale, puis descend et entoure une lame de zinc *z′* pareille à la première, et ainsi de suite. L'ensemble de ces lames est fixé à une traverse de bois qui peut être levée ou baissée à volonté (fig. 58), et qui permet de plonger l'appareil au milieu d'eau acidulée contenue dans des bocaux de verre *a*, *b*, *f*, etc.

Il est facile de reconnaître dans la pile de Wollaston les trois éléments de la pile de Volta. Dans leurs parties essentielles les instruments sont les mêmes; la pile de Wollaston est seulement plus facile à manœuvrer, et donne des effets plus puissants. Le pôle negatif se trouve à la lame de cuivre attachée au premier zinc, le pôle positif est de l'autre côté.

Les conditions pratiques à remplir pour assurer les bons effets de la pile sont de bien veiller au maintien des communications métalliques qui doivent être établies. Lorsqu'on veut conduire au loin l'électricité donnée par les pôles, il faut soignensement décaper les fils métalliques que l'on veut attacher, et les parties auxquelles on les fixe. Quand une pile fonctionne mal, c'est à la négligence de ces précautions qu'il faut *toujours* l'attribuer.

On a trouvé par l'expérience que le liquide qu'il est préférable de verser dans les bocaux de verre est composé de 20 volumes d'eau

pour 1 volume d'acide sulfurique ordinaire et 1 volume d'acide azotique du commerce. Ces doses ne sont pas absolues : il est bon de ne pas s'en écarter beaucoup, mais il est possible de le faire dans de certaines limites.

Pile de Daniell.—La pile de Wollaston est d'un usage commode : on l'emploie encore assez souvent. Mais il vaut mieux se servir soit de la pile de Daniell, soit de la pile de Bunsen, dont les effets à peu près constants conviennent mieux à la régularité d'un travail industriel.

La pile de Daniell se compose d'un vase de cuivre C et d'un cylindre de zinc amalgamé Z séparés par un vase poreux P de porcelaine dégourdie. La partie supérieure du vase de cuivre porte une galerie G percée de trous qui la font communiquer avec l'intérieur de ce vase. Pour charger cette pile, on verse de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique dans le vase de porcelaine, et une dissolution concentrée de sulfate de cuivre dans le vase de cuivre, et l'on place dans la galerie où la dissolution de sulfate de cuivre doit pénétrer des cristaux de ce sel.

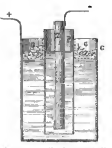


Fig. 59.—Pile de Daniell.

Pour associer plusieurs éléments de Daniell on unit le zinc de chaque élément avec le cuivre de l'élément suivant, par l'intermédiaire d'une languette métallique. Le pôle négatif est à l'extrémité de la pile qui se termine par le zinc ; le pôle positif à l'autre extrémité.

Pour charger cette pile, on verse dans le vase poreux de l'eau contenant $\frac{1}{10}$ environ d'acide sulfurique du commerce.

La quantité d'acide sulfurique à employer dépend, du reste, de l'énergie dont l'on veut disposer. Il ne faut guère mettre au delà de $\frac{1}{8}$ d'acide sulfurique : mais on peut en introduire beaucoup moins, et même ne se servir que d'eau ordinaire non acide.

Dans ce dernier cas la pile est peu énergique, elle ne peut vaincre que des résistances médiocres : mais il est des circonstances où cette disposition conviendra le mieux.

Pour les télégraphes électriques, par exemple, on emploie une pile de Daniell ainsi chargée. Cette pile, qu'il est bon de connaître, se compose d'un cylindre de zinc sans fond, placé dans un vase contenant de l'eau ordinaire ; à l'intérieur du cylindre est un vase poreux qui renferme une dissolution concentrée de sulfate de

cuivre et des cristaux du même sel. Un fil de cuivre soudé à la partie supérieure de chaque zinc vient en se recourbant plonger dans la dissolution de sulfate de cuivre de l'élément suivant. On reconnait facilement ici la pile de Daniell : un fil remplit le rôle du vase de cuivre.

Pile de Bunsen.— La pile de Bunsen est aussi une pile à courant constant. Elle se compose d'un cylindre de zinc amalgamé Z, placé dans un vase de faïence V ou mieux de verre contenant de l'eau acidulée. Ce cylindre entoure un vase poreux P qui contient un cy-

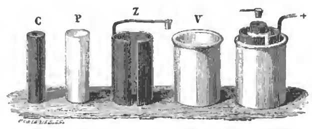


Fig. 60.—Pile de Bunsen.

lindre de charbon C, baignant dans l'acide azotique. A la partie supérieure du zinc est soudée une languette de cuivre dont l'extrémité conique peut s'engager à frottement dur dans une ouverture percée à la partie supérieure du charbon de l'élément voisin : c'est ainsi qu'on établit la communication d'un élément à l'autre.

Le pôle négatif est toujours à l'extrémité de la pile terminée par le zinc : le pôle positif à l'autre extrémité.

Les meilleures proportions d'eau et d'acide sulfurique qu'il convient d'employer pour former l'eau acidulée qui doit baigner le zinc, sont celles que nous avons indiquées en parlant de la pile de Daniell. Quant à l'acide azotique qui entoure le charbon, il doit être concentré, mais il faut éviter qu'il soit fumant.

Certaines piles de Bunsen ont le zinc à l'intérieur du vase poreux, le charbon à l'extérieur. C'est un changement sans importance en théorie. En pratique, la disposition que nous avons décrite nous semble meilleure.

Définition du courant.—Lorsqu'on réunit les pôles d'une pile par un corps bon conducteur, un fil de cuivre, par exemple, les électricités se mettent en mouvement dans ce fil ; l'électricité positive chemine du pôle positif au pôle négatif, l'électricité négative en

sens inverse. On voit qu'il y a deux *courants* d'électricité. Pour désigner le sens dons lequel ils marchent, on est convenu d'indiquer simplement la route que suit l'électricité positive ; on sous-entend que l'électricité négative suit la route contraire. Ainsi, par exemple, si un fil AB a son extrémité A en communication avec le pôle positif d'une pile, son extrémité B en communication avec le pôle négatif, on dit que dans le fil le courant va de A vers B : mais, en parlant ainsi, il ne faut pas oublier que l'on nomme le sens dans lequel chemine le fluide positif, et que l'on fait savoir tacitement que le fluide négatif marche en sens inverse.

Ce courant, qui circule dès que les pôles sont en communication, persévère tant que cette communication demeure établie. C'est un flux constant d'électricité dont on peut disposer.

EFFETS DES PILES VOLTAÏQUES.

Les effets du courant sont nombreux. Parmi ses effets physiques, le seul qu'il soit important de signaler ici c'est son action sur l'aiguille aimantée.

Action du courant sur l'aiguille aimantée.—Quand on met un courant *pn* en présence d'une aiguille aimantée *ab*, cette aiguille est déviée : elle tend à se mettre perpendiculaire au courant, et s'y place si le courant est assez énergique. Les déviations sont tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Œrstedt, physicien danois, qui découvrit le phénomène, fit le catalogue des résultats qu'il obtint. Ampère les renferma tous dans un énoncé très-simple. Il dit : Imaginez un spectateur couché le long du courant qui entre par ses pieds et sort par sa tête, tournez sa figure de manière qu'il regarde toujours l'aiguille ; appelez gauche du courant, la gauche de ce spectateur ; vous verrez toujours le pôle austral (l'extrémité de l'aiguille qui est dirigée vers le nord) marcher à la gauche du courant.

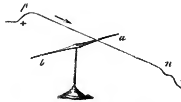


Fig. 61.— Action du courant sur l'aiguille aimantée.

Galvanomètre.—Cet effet physique est fréquemment utilisé : il sert à reconnaître rapidement si le courant passe, il sert à con-

stater l'énergie de celui qui passe. Dans ce but, on peut mettre le fil qui porte le courant en regard d'une aiguille aimantée, ou bien encore multiplier l'action du courant en le contournant plusieurs fois autour de l'aiguille *ab*. Dans ce dernier cas, le fil doit être entouré de soie pour que l'électricité en suive bien toutes les circonvolutions. L'instrument ainsi construit s'appelle un *galvanomètre*.

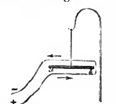


Fig. 62.—Galvanomètre.

Effets chimiques de la pile.— Les effets de la pile qui doivent ici nous arrêter plus longuement sont les effets chimiques.

Si l'on attache à l'un des pôles de la pile un fil métallique, à l'autre pôle un second fil, et qu'on plonge ces deux conducteurs (que l'on nomme *électrodes*) dans une dissolution saline, une dissolution de sulfate de cuivre, par exemple, en ayant soin que les deux fils ne se touchent pas, on reconnaît que le métal du sel vient se déposer sur l'électrode négatif ; sur l'électrode positif se portent les autres éléments qui constituent le sel.

La même expérience exécutée sur un sel alcalin ou terreux, en plaçant la dissolution saline dans un tube en U, donne l'alcali au pôle négatif, l'acide au pôle positif.

Il semblerait, d'après cela, que les sels ne se comportent pas tous de la même façon sous l'influence du courant : mais la différence des résultats observés n'est pas due à une différence dans l'action du courant ; elle tient à l'oxydabilité des métaux alcalins et terreux, qui, dès leur arrivée au pôle négatif, décomposent l'eau et s'oxydent. De là dégagement d'hydrogène.

En opérant comme nous venons de le dire, on a tenté la décomposition des diverses substances composées : on a trouvé que sauf deux ou trois exceptions, les composés de la chimie minérale pouvaient être ramenés à leurs éléments, à cette condition essentielle d'expérimenter sur des corps soit dissous, soit fondus. Pas de décomposition, quand le corps est solide.

Quant aux composés de la chimie organique, la pile a peu d'action sur eux. La plupart ne livrent pas passage à l'électricité ; ils sont mauvais conducteurs.

Dorure, argenture. — La faculté que possède le courant d'enlever aux dissolutions salines leur métal, et de l'appliquer sur le pôle négatif qui s'y trouve plongé, a été utilisée pour recouvrir d'or ou d'argent les métaux moins précieux. Les procédés anciens ont été abandonnés à la suite de la découverte du procédé

nouveau. Cependant, il s'est écoulé un temps assez long avant que les indications de la théorie aient pu servir en pratique. Cela tenait à deux causes : 1° on ne savait pas régler la force du courant, et par suite employer l'énergie qui convient le mieux aux bons effets ; 2° on ne s'était pas rendu un compte suffisant des conditions que doivent remplir les dissolutions salines à décomposer. (V. *Dépôts métalliques.*)

On a tenté d'appliquer la pile à la métallurgie : on a essayé d'extraire le cuivre du sulfate de cuivre obtenu par le grillage, au moyen de la force électrochimique. Cette industrie ne s'est pas développée : il est bien plus économique de jeter des débris de fer dans la dissolution de ce cuivre.

Mais, quand il s'agit des métaux difficiles à extraire par les procédés chimiques ordinaires, la pile est d'un emploi précieux. Ainsi le lithium, le calcium, le baryum, ont été préparés ainsi. On opère la décomposition, non pas en présence de l'eau qui oxyderait immédiatement le métal, mais en plongeant les pôles dans le sel fondu, et l'on prend toutes les précautions nécessaires pour que le métal, s'il est léger, ne vienne pas au contact de l'air. Une dernière condition très-importante, c'est de se servir comme électrode négatif d'un fil métallique très-fin. M. Bunsen a fait voir qu'elle était indispensable.

CHAPITRE IV. — OPTIQUE.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.—RÉFLEXION DE LA LUMIÈRE.

La marche suivie par la lumière, son trajet à travers un corps transparent, ses inflexions au changement de milieu, son absorption par certaines substances, sa réflexion par d'autres, ses modifications variées et le mode suivant lequel nous les percevons, forment une partie très-importante des sciences physiques à laquelle on a donné le nom d'*optique*.

Le chimiste doit à l'optique quelques instruments qui lui permettent de mieux voir les objets, d'autres qui lui donnent la facilité de les dessiner ; il pourra trouver dans cette science des notions utiles sur les couleurs, et enfin des procédés pour l'analyse

des substances sucrées. Tels sont les points que nous nous proposons de traiter.

Rayon de lumière.—Tout le monde sait que la lumière se meut en ligne droite. On le constate dans un grand nombre de circonstances. Par exemple, quand la lumière du soleil pénètre par une ouverture pratiquée dans une chambre noire, on voit parfaitement la ligne droite suivie par la lumière éclairant les poussières de l'atmosphère.

Toute ligne droite suivie par la lumière s'appelle *rayon de lumière.*

Un rayon de lumière est dit blanc, violet, rouge, selon qu'il nous donne la sensation de l'une de ces couleurs.

Les corps lumineux par eux-mêmes, tels que le soleil et les corps enflammés, ne sont pas les seuls qui envoient de la lumière; les autres corps jouent aussi le rôle de corps lumineux en renvoyant la lumière qu'ils ont reçue des premiers. Cette lumière renvoyée nous donne des sensations diverses qui nous permettent, par une éducation constante, d'apprécier les formes et les positions des objets.

Réflexion.— Lorsque la lumière frappe un corps poli, elle est en grande partie réfléchie suivant des lois déterminées.

Les lois de la réflexion régulière sont les suivantes :

1° L'angle ABN formé par le rayon incident AB et la perpendiculaire BN à la surface réfléchissante PQ est dans le même plan que l'angle formé par le rayon réfléchi BC avec la même perpendiculaire. Ce que l'on exprime en général plus brièvement : l'angle d'incidence et l'angle de réflexion sont dans un même plan.

N A C P B Q

Fig. 63. — Lois de la réflexion lumineuse.

2° L'angle d'incidence et l'angle de réflexion sont égaux.

On peut vérifier ces deux lois en recevant la lumière solaire sur un miroir et en étudiant la marche que suit la lumière réfléchie.

Miroirs.—Ces lois suffisent aux géomètres et aux physiciens pour expliquer les images qui se forment quand un objet est placé devant un miroir plan, convexe ou concave. Dans les arts, elles sont utilisées pour envoyer la lumière dans des endroits qui ne peuvent en recevoir directement.

RÉFRACTION.

Réfraction simple. — Un phénomène intéressant et fécond en applicaions est celui qui s'observe lorsque la lumière passe d'un milieu dans un autre. Quand elle change de milieu, elle cesse de suivre sa route en ligne droite; elle se brise. Ainsi soit un rayon CD qui chemine dans l'air et qui vient frapper la surface de l'eau AB, ce rayon sera dévié et suivra une route telle que DE.

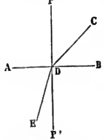


Fig. 64.—Loi de la réfraction simple.

En général, quand la lumière passe d'un milieu moins dense dans un milieu plus dense, elle devie en se rapprochant de la perpendiculaire PP' au point où le rayon incident frappe la surface. Réciproquement, quand la lumière vient d'un milieu plus dense dans un milieu moins dense, la déviation du rayon l'éloigne de cette perpendiculaire.

Double réfraction. — La réfraction de la lumière à travers les substances cristallisées autres que celles du système cubique divise le rayon incident en deux rayons réfractés. Dans certaines substances, l'un des rayons obéit aux lois mêmes de la réfraction ordinaire : c'est le *rayon ordinaire;* l'autre rayon ne les suit généralement pas : il est dit *rayon extraordinaire.*

Toutefois il est dans tout cristal une direction au moins que peut suivre la lumière sans se diviser. Quand le cristal n'offre qu'une seule direction de cette espèce on dit qu'il est à un axe. Cette direction s'appelle l'*axe :* elle coïncide avec un axe cristallographique.

Marche de la lumière à travers un prisme.—Utilisons les notions qui précèdent, et demandons-nous comment se déviera la lumière qui traverse un morceau de verre limité par deux surfaces planes inclinées l'une sur l'autre. Soit CD un rayon incident sur la face AB de ce *prisme* de verre; le rayon sera dévié suivant DE en entrant dans le prisme; c'est ce que nous savons déjà. Arrivé en E, le rayon passera dans l'air, s'écartera alors de la perpendiculaire NN'; il

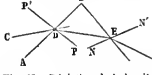


Fig. 65.—Déviation de la lumière par un prisme.

cheminera en prenant une route telle que EF. Ainsi le rayon en traversant un prisme subit deux déviations qui ne se détruisent jamais; souvent ces déviations s'ajoutent.

LENTILLES — INSTRUMENTS D'OPTIQUE.

Lentilles.—On peut, par une construction géométrique telle que la précédente, expliquer l'effet des lentilles. Les lentilles sont des milieux transparents terminés par des portions de surfaces sphériques. Il y a deux espèces de lentilles : 1° celles qui sont plus épaisses au milieu qu'au bord; 2° celles qui sont plus épaisses au bord qu'au milieu.



Fig. 66.—Lentilles.

A, lentille bi-convexe. | D, lentille bi-concave.
B, — plan convexe. | E, — plan concave.
C, — concave-convexe. | F, — concave-convexe.

Lentilles convergentes. — Occupons-nous des premières. Soit un point lumineux L placé devant la lentille AB. Un rayon LI qui, partant de ce point, frappe la lentille, va dévier en la traversant et sortir suivant une direction telle que EF. Un autre rayon LI′ sortira suivant E′F′. Les deux rayons qui partaient du point L et allaient en s'écartant l'un de l'autre sont donc amenés à se rapprocher par l'effet de la lentille. Ils se rencontrent au point *f*. Ce point est dit *foyer conjugué* du point L. Il est tel que tous les rayons qui émanent de L viennent s'y rencontrer. Un écran blanc placé en ce point recevra l'image de L. Si, au lieu d'un point, un objet lumineux LL′ se trouve devant la lentille, chacun des points de cet objet aura son image. L'objet se peindra en *ff′* sur l'écran. Il est facile de reconnaître que son image est renversée.

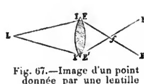


Fig. 67.—Image d'un point donnée par une lentille convergente.

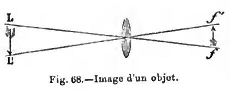


Fig. 68.—Image d'un objet.

Loupe.—Dans l'exemple que nous avons choisi, l'effet de la

lentille a été assez énergique pour rassembler les rayons émanés d'un point et les forcer à venir se rejoindre. Il n'en est pas toujours ainsi. Lorsque, par exemple, la source de lumière est près de la lentille, les rayons tels que LI, LI′, sont amenés par la lentille à s'écarter moins rapidement, suivent les chemins IF, I′F′, au lieu d'aller suivant IH, I′H′; mais ils ne sont pas contraints à se rencontrer de nouveau. Toutefois la lentille donne encore un phénomène optique important : tous les rayons partant du point L s'écartent comme s'ils partaient d'un point éloigné *f*, si bien que l'œil se plaçant en *œ* reçoit de la lumière comme il en recevrait si *f* existait réellement ; il voit en *f* une image de L.

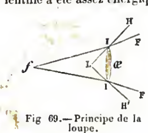


Fig 69.—Principe de la loupe.

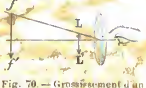


Fig. 70.—Grossissement d'un objet par la loupe.

Au lieu d'un point, imaginons un objet LL′; il sera vu par l'œil en *ff′* grossi et droit. La lentille forme alors un instrument d'optique très-souvent employé : c'est la loupe.

Microscope composé.—Le grossissement de la loupe a des limites que l'on peut dépasser par la combinaison de deux lentilles. Cette combinaison constitue le *microscope composé*.



Fig. 71.—Microscope composé.

Une première lentille AB donne une image *ff′* de l'objet LL′, et cette image est regardée avec une loupe CD. La lentille AB donne une première image amplifiée de l'objet que la loupe amplifie encore. Telle est la cause de la puissance de ces instruments.

Les lentilles sont fixées à l'extrémité de tuyaux qui forment le corps de l'instrument. L'objet placé sur une lame transparente reçoit la lumière par un miroir situé au-dessous et destiné à l'éclairer.

Quand l'objet n'est pas transparent, on l'éclaire en concentrant sur lui par une lentille la lumière du ciel.



Fig. 72.—Objets d'épreuve.

Pour essayer la valeur d'un microscope, on se sert d'*objets d'épreuve* : ce sont des objets qui exigent quelque perfection dans l'instrument pour être bien nettement aperçus. Un microscope qui permet de voir les petites lignes sillonnant les plus longues écailles *ab* du *papillon de chou*, et qui sépare nettement les parties obscures et transparentes d'un *poil de souris*, peut être regardé comme très-bon. Ces épreuves doivent être tentées toutes deux.

Il nous resterait à parler de la seconde espèce de lentilles : les lentilles plus épaisses au bord qu'au milieu; mais comme ces lentilles ne nous fourniraient aucune application à notre usage, nous les passerons sous silence.

SPECTRE SOLAIRE.—COULEURS.—ACHROMATISME.

Spectre solaire.—Outre le phénomène de déviation qu'on observe au passage de la lumière d'un milieu dans un autre, il s'en produit un autre : c'est un phénomène de coloration. Un rayon solaire F qui traverse un prisme donne sur un écran MN une image allongée SP qu'on a appelée *spectre solaire* et dans laquelle on distingue sept couleurs principales dans l'ordre suivant : violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge. Newton a expliqué le fait en prouvant que la lumière blanche est composée des sept couleurs du spectre; les sept espèces de rayons qui forment le rayon blanc sont inégalement déviés par le prisme, et par conséquent se séparent par la réfraction.

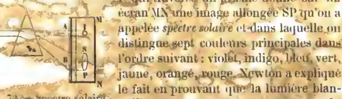


Fig. 73.—Spectre solaire.

Newton a démontré par de nombreuses expériences l'exactitude de l'explication donnée. Pour cela, il a successivement fait passer à travers un prisme chacune des sept couleurs, et il a reconnu l'inégalité des déviations; il a ensuite rassemblé les sept

couleurs en un même point et il a constaté qu'elles forment de la lumière blanche.

Chacune des sept couleurs que donne l'expérience du spectre solaire n'a pu être décomposée par aucun moyen. Aussi les physiciens les considèrent-ils comme des couleurs simples. Ce n'est pas à dire toutefois que par le mélange convenable de deux couleurs on ne puisse en produire une troisième qui donne la même sensation qu'une couleur simple du spectre. Une combinaison convenable de rouge et de bleu pourra donner du violet identique au violet du spectre solaire pour l'impression qu'elle fera sur l'organe de la vue; mais les deux violets présenteront cette différence : l'un pourra être séparé en deux couleurs, l'autre sera tout à fait indécomposable.

Composition des couleurs. — Dans les arts, les mélanges de couleurs sont fréquents. Newton a donné une règle pour déterminer d'avance la couleur produite par le mélange de plusieurs autres. La règle consiste à prendre un carton divisé en sept secteurs dont deux soient moitié des cinq autres. Ces secteurs sont colorés des sept couleurs du spectre, placées dans l'ordre indiqué par la fig. 74, si bien que l'indigo et l'orangé occupent chacun un espace moitié de celui de toute autre couleur. Veut-on maintenant connaître le résultat du mélange du violet et de l'orangé, par exemple, il suffira d'imaginer tout le long de l'arc correspondant à l'orangé une série de poids égaux et équidistants; de même sur l'arc violet. Le point par lequel il faudra soutenir le carton, pour que les poids placés sur l'un des arcs équilibrent les poids placés sur l'autre, indiquera la couleur résultant du mélange. Dans le cas choisi comme exemple, ce point se trouvera sur le rouge. La couleur résultante sera donc rouge. Pour appliquer la règle, il faut mettre sur chaque arc des poids proportionnels à la quantité de chaque couleur introduite. Si, par exemple, on mélange beaucoup d'orangé avec peu de violet, il faudra charger l'arc orangé de poids forts, l'arc violet de poids moindres. Le point cherché sera alors dans le rouge; mais dans le voisinage de l'orangé, la teinte sera rouge tirant sur l'orangé.

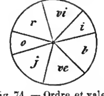


Fig. 74. — Ordre et valeur des couleurs du spectre.

vi, violet. | *ve*, vert.
i, indigo. | *j*, jaune.
b, bleu. | *o*, orangé.
r, rouge.

Si le point cherché était au centre, la couleur à déterminer serait blanche. Quand il se trouve non au centre, mais près du

centre, on doit en conclure que la couleur sera lavée de blanc.

Cette règle a été donnée par Newton pour le mélange des couleurs du spectre; elle peut s'appliquer utilement au mélange des couleurs employées dans les arts.

Spectres divers.— Jusqu'ici nous n'avons analysé avec le prisme que la lumière solaire ; on a fait la même étude pour les autres sources de lumière, et l'on a trouvé un spectre différent. Dans nos lumières artificielles, le jaune et le rouge sont très-abondants.

Couleur des objets.—La théorie de Newton rend un compte très-satisfaisant des couleurs que prennent les objets sous l'influence des divers corps lumineux. La lumière tombant sur une surface est absorbée en partie, elle est, en partie, renvoyée dans tous les sens. C'est cette lumière renvoyée que nous percevons; selon sa nature, la surface apparaît avec sa couleur spéciale. Mais cette couleur change si la source éclairante vient à changer. Certaines substances, par exemple, tirent sur le rouge sous l'influence des lumières artificielles ; cela tient à la grande proportion de lumière rouge contenue dans ces lumières.

Les couleurs qui ne sont ni absorbées ni réfléchies par une substance la traversent ; ce sont elles que l'on perçoit quand la substance est placée entre l'œil et le corps lumineux.

Achromatisme. — Cette coloration du rayon qui passe à travers un prisme et forme le spectre solaire se manifeste également dans le passage de la lumière à travers les lentilles. Les lentilles donnent des images colorées des objets. On a trouvé moyen de remédier à cet inconvénient par de nombreuses dispositions. Les instruments d'optique bien construits ne le présentent pas.

POLARISATION.

Quand la lumière se réfléchit ou se réfracte, elle subit une modification qui n'avait pas été soupçonnée avant le commencement du siècle actuel. Depuis que cette modification a été reconnue, elle a été étudiée avec soin par les physiciens, qui ont trouvé parmi les résultats de leurs travaux des procédés d'investigation utiles aux chimistes. Nous allons faire connaître cette nouvelle partie de la physique et ses applications.

Polarisation par réflexion.—Un rayon de lumière qui tombe sur une glace noire et rencontre la surface sous un angle de 35°,25' donne un rayon réfléchi qui jouit de propriétés tout autres que celles de la lumière naturelle, c'est-à-dire de la lumière venant directement d'un corps lumineux par lui-même. Ces propriétés

se manifestent quand, par exemple, on reçoit ce rayon sur une seconde glace.

Supposons, en effet, qu'on le fasse tomber sur une glace noire sous l'angle de 35°,25', et que l'on tourne cette glace *autour du rayon comme axe*, sans changer l'angle qu'elle fait avec lui, on voit la lumière qu'elle réfléchit varier d'intensité ; dans certaines positions, cette lumière est même nulle. La lumière naturelle, au contraire, ne présente rien de semblable. Quand elle se réfléchit, elle donne un rayon d'intensité constante, pourvu que l'angle d'incidence soit constant.

Expérience. — Pour constater le phénomène et l'analyser, on peut employer l'appareil dessiné ici. Il se compose de deux miroirs M et M', fixés aux extrémités d'un tuyau AA' par l'intermédiaire de deux petits cylindres gradués qui peuvent tourner sur eux-mêmes. On incline les miroirs de façon qu'ils fassent avec l'axe du tuyau l'angle voulu (35°,25'); puis l'on fait tomber sous cet angle un rayon sur le premier miroir; le rayon réfléchi traverse le tuyau. On le reçoit sur le second miroir, et on l'étudie. Pour cela, on fait tourner le cylindre A'; le miroir M' se meut alors comme il convient, c'est-à-dire sans changer d'inclinaison par rapport au rayon qui tombe sur lui. On trouve alors que la lumière renvoyée par ce second miroir a son intensité maximum lorsque les plans des deux réflexions coïncident ; cette intensité diminue à mesure que ces deux plans font un angle plus grand ; elle est nulle quand cet angle est 90°. A partir de là, elle grandit jusqu'à ce qu'il y ait une nouvelle coïncidence des deux plans.

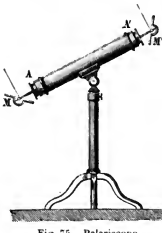


Fig. 75.—Polariscope.

Le rayon qui vient tomber sur la seconde glace et qui jouit de propriétés autres que celles de la lumière naturelle est dit *polarisé*. On appelle *plan de polarisation* de ce rayon le plan de sa première réflexion.

L'expérience que nous venons de signaler montre qu'un rayon polarisé qui frappe une glace réfléchissante sous l'angle 35°,25'

donne un rayon réfléchi d'une intensité maximum quand le nouveau plan de réflexion coïncide avec le plan de polarisation; le rayon réfléchi a une intensité nulle quand ces deux plans sont à angle droit.

Reconnaître si un rayon lumineux est polarisé. — D'après cela, imaginons un rayon de lumière d'origine inconnue, et cherchons à déterminer s'il est polarisé ou non. Il faudra, pour résoudre la question, le recevoir sur une glace de verre noir sous l'angle indiqué (35°,25'), et tourner cette glace autour de ce rayon comme axe. Si le rayon réfléchi change d'intensité et vient à s'éteindre, la polarisation de la lumière sera démontrée.

Polarisation par réfraction. — Au moyen de la remarque qui précède, nous pouvons étudier les différentes causes qui polarisent la lumière. En faisant cette étude, nous trouverons qu'une de ces causes est la réfraction. Toutefois, quand la lumière n'a traversé qu'une lame d'une substance transparente, elle ne s'éteint jamais complétement; elle offre seulement un minimum d'intensité. On dit alors qu'elle est partiellement polarisée. Pour que la réfraction donne une polarisation complète, il faut que le rayon se réfracte à travers de nombreuses lames superposées.

Polarisation par double réfraction. — La double réfraction qui s'opère lorsque la lumière traverse une substance cristallisée polarise les deux rayons réfractés à angle droit l'un de l'autre. Le rayon ordinaire est polarisé dans le plan de la section principale, c'est-à-dire dans le plan qui passe par l'axe et qui est perpendiculaire à la face sur laquelle s'opère la réfraction. Le rayon extraordinaire est polarisé dans un plan placé à 90° du premier.

Prismes analyseurs.—Un cristal biréfringent peut non-seulement polariser la lumière, mais il peut aussi servir à analyser la lumière polarisée qui le traverse tout autrement que la lumière naturelle. Les deux rayons qui sortent d'un cristal sont d'égale intensité quand le rayon incident provient de la lumière naturelle; ils sont d'intensités très-inégales quand la lumière incidente est polarisée. Ainsi le rayon extraordinaire s'éteint quand le plan de polarisation coïncide avec la section principale; le rayon ordinaire s'éteint quand les deux plans sont à angle droit. On emploie toujours, pour la démonstration, le même appareil : M est le miroir qui reçoit la lumière, et à l'autre extrémité du tube on enchâsse un cristal qui analyse le rayon polarisé par réflexion.

Prisme de Nichol.—Un physicien, Nichol, a imaginé une manière de préparer un spath d'Islande telle que le rayon ordinaire est

intercepté. Le spath ainsi préparé s'appelle *prisme de Nichol;* il ne laisse jamais passer que le rayon extraordinaire.

Polarisation rotatoire.—Si l'on a bien compris les notions que nous venons de présenter, on se rendra aisément compte du phénomène de polarisation rotatoire. Voici ce phénomène dans toute sa simplicité.

Prenons l'appareil de M. Biot : une glace noire polarise un rayon de lumière simple, un rayon rouge, par exemple ; ce rayon polarisé tombe sur un prisme de Nichol disposé à quelque distance

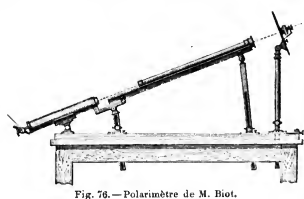


Fig. 76.—Polarimètre de M. Biot.

de la glace et au centre d'un cercle gradué. On tourne ce prisme jusqu'à ce que le rayon polarisé s'éteigne, ce qui a lieu quand la section principale coïncide avec le plan de polarisation. Ceci fait, interposons une dissolution de sucre sur le trajet du rayon entre la glace et le prisme, immédiatement nous verrons la lumière reparaître à travers le prisme. Le rayon polarisé est donc modifié par la dissolution sucrée qu'il traverse. On a découvert que cette modification consistait en un simple changement du plan de polarisation. On trouve, en effet, qu'en tournant le prisme de Nichol on arrive à éteindre de nouveau le rayon incident. L'angle dont il faut tourner le prisme indique de combien de degrés le plan de polarisation a été dévié, et le sens de la rotation qu'on exécute donne le sens de la polarisation rotatoire. (V. *Essais par les volumes. Saccharimétrie.*)

C. D'A.

NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE

NOTIONS GÉNÉRALES.—Un grand nombre de corps affectent des formes géométriques régulières, auxquelles on donne le nom de *cristaux ;* ces formes sont remarquables par la symétrie des éléments qui les constituent.

L'étude de ces formes est importante pour le chimiste : elles lui fournissent de précieux caractères pour déterminer la nature du corps qui les revêtent. En effet, pour une composition chimique donnée, la forme régulière est toujours la même ; pour des compositions différentes, elle est invariablement différente.

Mais l'étude des cristaux n'est pas exempte de difficultés : les formes cristallines sont nombreuses, variées, parfois complexes; pour la faciliter, nous entrerons dans les détails les plus élémentaires.

Éléments d'un cristal.—Tout cristal, par sa forme, est comparable aux solides que les géomètres appellent *polyèdres ;* on y distingue des *faces*, des *arêtes*, des *angles*, des *axes*.

Les *faces* ou plans extérieurs varient beaucoup, par le nombre, la longueur relative, la direction, etc., des lignes qui les terminent ; nous sommes habitués plus spécialement aux figures suivantes :

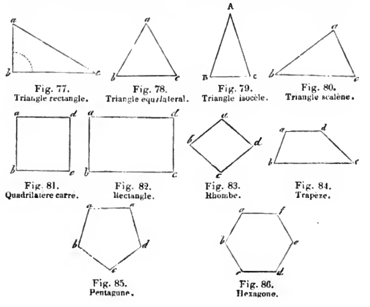


Fig. 77. Triangle rectangle.
Fig. 78. Triangle equilateral.
Fig. 79. Triangle isocèle.
Fig. 80. Triangle scalène.
Fig. 81. Quadrilatere carre.
Fig. 82. Rectangle.
Fig. 83. Rhombe.
Fig. 84. Trapeze.
Fig. 85. Pentagone.
Fig. 86. Hexagone.

Les faces sont toujours *planes* dans les cristaux ; si, quelquefois, par exception, elles paraissent concaves ou convexes, on ne tarde pas, en les examinant attentivement, à s'apercevoir qu'en réalité, elles se composent dans ce cas d'une multitude de petites facettes planes.

Les *arêtes* d'un cristal sont les lignes qui résultent de l'intersection des *faces;* elles sont droites, puisque les faces sont planes.

Les *angles* naissent de la jonction de lignes ou de plans tracés dans l'espace ; les cristaux fournissent tous les genres d'angles que l'on rencontre dans les polyèdres, savoir :

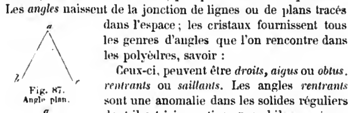


Fig. 87.
Angle plan.

Fig. 88.
Angle trièdre ou solide.

Ceux-ci, peuvent être *droits, aigus* ou *obtus*, *rentrants* ou *saillants*. Les angles *rentrants* sont une anomalie dans les solides réguliers dont il est ici question ; quand ils se présentent, on ne peut expliquer leur formation que comme résultat de l'*adjonction de plusieurs cristaux* (*macles* des minéralogistes), ou théoriquement, dans quelques cas, comme produits par la révolution de la moitié d'un cristal sur l'autre moitié (*hémitropies*).

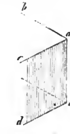


Fig. 89.
Angle dièdre.

Des différents genres d'angles ci-dessus mentionnés, le plus utile à consulter pour la détermination de la forme régulière est l'*angle dièdre*. Le cristallographe a souvent besoin de connaître son exacte valeur, c'est-à-dire le nombre de degrés que l'écartement des deux plans qui le constituent intercepte sur la circonférence du cercle, et cette valeur, il la mesure à l'aide d'instruments qu'on nomme *goniomètres*.

GONIOMÈTRES. — Il y en a de divers genres, dont deux principaux : le *goniomètre d'application* et le *goniomètre à réflexion*.

Le premier de ces deux instruments se compose : 1° de deux lames d'acier (MN,M'N') réunies par une virole ou axe O, autour duquel on peut librement les faire tourner ; 2° d'un demi-cercle gradué ou rapporteur R, sur lequel sont inscrits 180° de la circonférence. Pour mesurer un angle dièdre avec cet instrument, on applique sur l'angle du cristal R l'ouverture que font entre elles les lames, en ayant soin que celles-ci soient bien perpen-

diculaires à la ligne d'intersection des deux plans incidents, et, de plus, qu'elles touchent ceux-ci exactement dans toute leur longueur. On enlève ensuite les lames, et on les applique sur le cercle gradué, où leurs portions tranchantes vont intercepter un certain nombre de degrés, qui est l'expression même de la valeur de l'angle. On peut, avec le goniomètre dont il s'agit, obtenir des résultats d'une très-grande exactitude, et qui suffisent généralement lorsqu'il s'agit de la simple détermination d'une substance par l'angle de sa forme régulière; mais son emploi exige que les faces cristallines présentent un certain développement; lorsque les faces sont trop limitées, son application rencontre des difficultés, ou même quelquefois devient impossible. Alors, et surtout si les facettes sont très-miroitantes, on a recours à l'autre goniomètre que nous avons cité, celui *à réflexion*, ou *goniomètre de Wollaston*, ainsi désigné du nom de son inventeur. Ce second genre d'instrument est fondé sur la propriété que possèdent les facettes cristallines de réfléchir l'image des corps extérieurs.

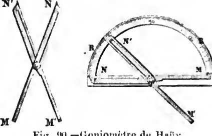


Fig. 90.—Goniomètre de Haüy.

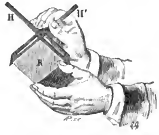


Fig. 91. — Application du Goniomètre de Haüy.

Le goniomètre de Wollaston est composé d'un pied M, sur lequel sont ajustées plusieurs pièces qui obéissent aux mouvements suivants : le cercle A divisé sur la circonférence, comme l'indique la figure, se meut autour de son centre en frottant contre un vernier fixe V. Le mouvement de rotation peut être imprimé à ce cercle au moyen de deux axes horizontaux, obéissant l'un au bouton B, l'autre au bouton D. Des arrêts sont disposés sur ce mécanisme, de telle façon qu'en tournant le bouton D, le cercle A tourne seul, tandis qu'en tournant le bouton B, le cercle en tournant entraîne dans son mouvement de rotation la pièce coudée fixée à son centre, et qui, au moyen de la pince H et de la palette P est desti-

née à porter le cristal C ; à la partie inférieure du pied H est ajustée une plaque en verre noir poli O.

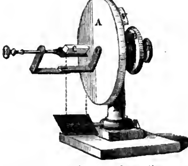


Fig. 92.—Goniomètre de Wollaston.

Lorsqu'on veut faire usage de cet instrument, on commence par placer le cristal C sur la palette P au moyen d'un petit fragment de cire molle, et l'on a soin de le disposer de telle façon que l'arête dont on veut mesurer l'ouverture se trouve exactement perpendiculaire au plan du cercle A. Cela fait, on regarde dans l'une des faces du cristal l'image réfléchie d'un objet extérieur horizontal, éloigné, un barreau de fenêtre, l'arête d'un mur par exemple ; puis on oriente la plaque polie O, de façon que le même objet venant s'y réfléchir, ses deux images réfléchies (sur le cristal et sur la plaque) paraissent dans le prolongement l'une de l'autre, lorsque l'œil regarde la première sur le cristal. On amène alors le cercle au point 0° au moyen du bouton D qui ne dérange en aucune façon la position du cristal C ; puis au moyen du bouton B, on fait tourner simultanément le cristal et le cercle, l'œil restant toujours fixé sur l'image de l'objet extérieur réfléchie par la plaque O ; l'on continue jusqu'à ce que cette image vienne se peindre de nouveau sur la deuxième face du cristal, et se placer dans le prolongement de l'image réfléchie par la plaque O. On comprend que dans ce mouvement de rotation, le cercle a décrit un angle précisément égal à celui que mesure le cristal, puisqu'il lui est opposé par le sommet. Il suffit donc de lire sur le cercle le nombre de degrés parcourus, ce qu'on exécute aisément au moyen du vernier V, pour connaître l'angle des deux faces du cristal.

Les *axes* que nous avons signalés au nombre des éléments d'un cristal sont des lignes hypothétiques, que le cristallographe suppose passer par le centre du solide, et aboutir soit au centre des faces, soit au milieu des angles dièdres, soit au sommet des angles solides.

Les différents éléments qui constituent un polyèdre sont toujours symétriquement coordonnés par rapport aux axes ; déterminer le *nombre*, la *longueur relative* et la *direction* de ceux-ci, c'est

donc déterminer la forme du solide régulier aussi bien que par la nature des faces, celle des angles dièdres, ou celle des angles solides.

FORMES GÉNÉRALES DES CRISTAUX. — Les éléments d'un cristal (faces, arêtes, angles, axes), réunis et symétriquement disposés, impriment au solide sa *forme ;* certains de ces éléments varient beaucoup ; les solides qu'ils produisent doivent varier dans les mêmes proportions, suivant le nombre, la nature, la distribution relative, le degré d'inclinaison, etc., des faces, des angles dièdres, des angles solides et des axes ; c'est, en effet, ce qui arrive dans la nature.

Les variations possibles ou réelles dans la figure extérieure des cristaux se multiplient, pour ainsi dire, à l'infini; mais on ne tarde pas à s'apercevoir que tous peuvent se grouper facilement autour d'un nombre très-limité de formes simples, auxquelles les cristallographes ont donné le nom de *types.*

TYPES CRISTALLINS. — Les *types*, comme nous venons de le dire, sont des formes simples autour desquelles on peut grouper toutes les autres formes observées dans la nature. Leur nombre est limité : il n'est que de six, et chacun d'eux est un prisme composé de 6 faces, 8 angles solides, 12 angles dièdres. Ce sont :

1° le *cube*,—2° le *prisme droit à base carrée*,—3° le *prisme droit à base rhomboïdale*,— 4° le *rhomboèdre*, — 5° le *prisme oblique à base rhomboïdale*,—6° le *prisme doublement oblique ou à base de parallélogramme obliquangle.*

Dans les trois premiers, les faces verticales sont perpendiculaires sur les bases ; on leur donne, pour cette raison, le nom de *types droits ;* dans les trois derniers, les faces du même genre inclinent sur les bases ; on les appelle *types obliques.*

Du reste, les six types diffèrent entre eux, à la fois par la forme des faces et par les angles solides, par les angles dièdres et par les axes, comme nous le verrons en étudiant chacun d'eux en particulier.

FORMES DÉRIVÉES.—Toutes les formes cristallines autres que les six types prennent le nom de *formes dérivées ;* elles *dérivent*, en effet, de l'un ou l'autre de ces solides, comme nous allons le démontrer.

Prenons, en effet, l'un quelconque des types, le cube par exemple, comme le plus simple des six ; sur ce polyèdre, si nous abattons les 8 angles solides par une section qui laisse à la place de l'élément enlevé un plan triangulaire également incliné sur

les trois faces adjacentes, nous produirons une première forme *dérivant* du cube, et composée de 14 faces, dont 6 primitives subsistant encore en partie, et 8 acquises par le moyen employé. — Continuons cette opération, et enlevons successivement des plaques parallèles aux plans triangulaires que nous avions déjà produits, il arrivera un moment où ces plans se joindront, puis se couperont en donnant naissance à de nouveaux angles dièdres; poussons enfin l'opération jusqu'à ce que les plans de section aient atteint le milieu de chacune des faces du solide générateur, toutes ces faces auront dès lors disparu, et nous aurons obtenu un autre solide, cette fois complétement différent du type, mais *dérivé* de celui-ci, et formé de 8 plans triangulaires équilatéraux, auquel on donne le nom d'*octaèdre régulier*.


Fig. 93.

Fig. 94.


Fig. 95.

Au lieu de supposer, comme nous l'avons fait, les sections placées sur les angles solides, si nous les eussions opérées sur les angles dièdres, en souscrivant aux mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire en abattant *tous* ces angles dièdres, *sous la même inclinaison*, et *jusqu'à atteindre le milieu des faces du cube*, nous eussions produit un autre solide non moins différent du type que l'octaèdre précédent, mais encore *dérivé* du même type; cet autre solide est le *dodécaèdre rhomboïdal* (12 pans rhomboïdaux égaux).

Fig. 96.

Fig. 97.

Si au lieu de supposer les plans de section également inclinés sur les faces adjacentes, nous les eussions penchés sous de certains angles, il en serait résulté d'autres variétés encore.—Enfin, si nous avions abattu les éléments sur des solides déjà produits eux-mêmes par de semblables moyens, nous aurions multiplié de plus en plus les *formes dérivées*.

Les formes dérivées que l'on peut produire sur un type ne sont jamais identiques à celles d'un autre type.

DIFFÉRENTS MODES DE DÉRIVATION.—On peut expliquer la dérivation des formes de trois manières différentes:

1° *Par troncatures :* C'est le mode particulier dont nous avons précédemment supposé l'emploi pour expliquer comment les formes naissaient des types; le plan qui résulte de la section alors produite s'appelle *facette*. La troncature ou facette peut être placée sur les angles dièdres, ou bien sur les angles solides; dans l'un

et l'autre cas, elle est *tangente* lorsqu'elle n'incline pas plus sur l'une que sur l'autre des faces adjacentes, et *inclinée* ou *oblique* lorsqu'elle fait naître sur ces faces des angles de valeur inégale. Les troncatures *inclinées* sur les angles solides peuvent en outre être *symétriques* ou *dissymétriques;* dans le premier cas, elles coupent également deux des trois angles plans formant l'angle solide; dans le second, elles les coupent tous trois inégalement. Deux facettes qui se coupent sur un angle dièdre constituent un *biseau;* lorsque plus de deux facettes se réunissent sur un angle solide, elles composent un *pointement.*

2° *Dérivations par plans extérieurs.*—Au lieu d'admettre, comme nous venons de le faire, que des sections se produisent sur les éléments saillants du type, on peut supposer que des plans soient projetés extérieurement sur ces mêmes éléments, dans les mêmes conditions, et que ces plans, suffisamment développés dans l'espace, se coupent entre eux, et déterminent ainsi une série de solides; mais ceux-ci sont alors plus volumineux que le solide générateur; ils sont *circonscrits* à ce solide, tandis que les précédents, fournis par *troncatures*, étaient *inscrits*. Quant à la forme, elle est identique chez les uns et les autres.

3° *Dérivations par décroissements moléculaires.* — C'est par un mode particulier d'accumulation des molécules élémentaires que la nature a produit les formes dérivées; une figure, mieux que de longues explications, nous fera comprendre son procédé. La construction ci-contre nous montre un dodécaèdre rhomboïdal (forme dérivée du cube) tout composé de petites molécules cubiques, lesquelles sont disposées autour d'un noyau principal, lui-même cubique (un type), par plaques qui diminuent chacune d'une rangée de molécules vers les bords, et finissent par constituer par l'ensemble de leurs retraites successives le solide dérivé, ou dodécaèdre rhomboïdal.— Si, au lieu de s'effectuer vers les bords des plaques successives, la retraite des molécules eût marché vers leurs angles, le solide dérivé eût été un octaèdre régulier, et ainsi de suite.



Fig. 98.

LOI DE SYMÉTRIE DES DÉRIVATIONS. — En développant la manière dont les formes cristallines naissent sur les six types, nous avons admis (pour la production de l'octaèdre, par exemple), que *tous* les angles solides du cube étaient modifiés à la fois, et *de la même manière;* pour le dodécaèdre rhomboïdal, nous avons engagé

pareille solidarité entre le *nombre* des plans produits, et leur *inclinaison relative*. Cette double condition repose sur des faits réels; elle est l'expression d'une loi que la nature elle-même s'est imposée, et qu'elle a invariablement suivie dans la production de toutes les formes dérivées. En voici l'énoncé :

Dans tout cristal, si l'un des éléments (face, arête, angle dièdre, angle solide) *est modifié d'une certaine manière, tous les autres éléments semblables de ce cristal sont modifiés à la fois et de la même manière; les éléments différents sont modifiés différemment.*

L'importance de cette loi est fondamentale, car elle soumet à un régime les modifications qui peuvent être apportées sur chacun des types; elle en restreint le nombre, qui sans cela eût été infini; elle en spécifie la nature, et fournit ainsi le moyen non-seulement de rapporter toutes les formes à l'ensemble des types, mais encore chaque forme individuelle au type particulier auquel elle appartient.

Elle ne comporte qu'une seule exception ; il arrive souvent que la moitié seulement des éléments semblables du cristal se trouve modifiée de la même façon. Dans ce cas, à chaque élément modifié correspond un élément symétriquement placé et qui n'est pas modifié. Ce fait remarquable porte le nom d'*hémiédrie*, et les modifications ainsi produites sont dites *hémiédriques*.

SYSTÈMES CRISTALLINS. — Nous avons vu qu'en modifiant les types, soit sur leurs angles solides, soit sur leurs angles dièdres, tangentiellement ou obliquement, en observant fidèlement la loi de symétrie des modifications, on faisait naître sur chacun de ces types un certain nombre de solides, auxquels nous avons donné le nom de *formes dérivées*. Chacun des six types réuni aux formes qui en dérivent constitue ce qu'on appelle un *système cristallin*.

On compte naturellement autant de systèmes cristallins que de types, c'est-à-dire six, et chacun d'eux porte le nom du type auquel il appartient : *système cubique*, *système du prisme droit à base carrée*, *système rhomboédrique*, etc., — ou 1er, 2e, 4e, etc., *système*.

Sans entrer dans des détails d'une étendue que ne comportent pas ces notions élémentaires, nous grouperons ici, sous forme de tableau, les six types cristallins, en indiquant pour chacun d'eux les divers éléments du type, et montrant quelles sont les modifications qui conduisent aux diverses formes dérivées de ce type.

TABLEAU DES SYSTÈMES CRISTALLINS [1].

PREMIER SYSTÈME.

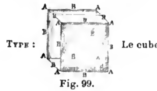
Type :  Le cube.

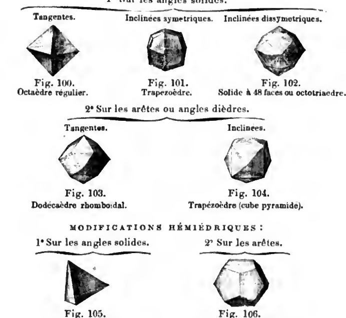
Fig. 99.

Ce solide comprend :

8 angles solides égaux A. | 12 arêtes égales B.

En modifiant d'une manière régulière les éléments (angles et arêtes) du cube, on obtient les solides suivants :

MODIFICATIONS :



1° Sur les angles solides.

Tangentes. — Fig. 100. Octaèdre régulier.

Inclinées symetriques. — Fig. 101. Trapezoèdre.

Inclinées dissymetriques. — Fig. 102. Solide à 48 faces ou octotriaedre.

2° Sur les arêtes ou angles dièdres.

Tangentes. — Fig. 103. Dodécaèdre rhomboïdal.

Inclinées. — Fig. 104. Trapézoèdre (cube pyramidé).

MODIFICATIONS HÉMIÉDRIQUES :

1° Sur les angles solides. — Fig. 105. Tetraèdre.

2° Sur les arêtes. — Fig. 106. Dodécaedre pentagonal.

Remarque I.—Ces diverses modifications, alors qu'elles ne sont

[1] M. Hugard, atteint par une grave maladie, n'ayant pu compléter son travail, ces tableaux ont été dressés par les soins de M. Aimé Girard.

pas complètes, peuvent se trouver réunies de manière à former un cristal complexe.



Fig. 107.
Icosaèdre.

Remarque II. Parmi les cristaux complexes formés comme il vient d'être dit, il faut citer (minerai de cobalt) l'icosaèdre formé par des modifications hémiédriques sur les angles solides de l'octaèdre.

DEUXIÈME SYSTÈME.



TYPE : Prisme droit à base carrée.

Fig. 108.

Ce solide comprend :

8 angles solides égaux....... A.	4 arêtes verticales égales..... D.
8 arêtes horizontales égales.. B.	

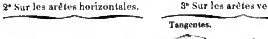
MODIFICATIONS :

1° Sur les angles solides.

Tangentes. — Inclinées.

Fig. 109.
Octaèdre à base carrée.

Fig. 110.
Dioctaèdre (pyramide à 16 faces).



2° Sur les arêtes horizontales. — 3° Sur les arêtes verticales.

Tangentes. — Inclinées.

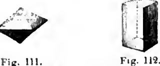


Fig. 111.
Octaèdre à base carrée.

Fig. 112.
Prisme droit à 4 faces, inscrit dans le type.



Fig. 113.
Prisme à 8 faces.

Remarque. Les modifications hémiédriques sur les angles solides conduisent à un tétraèdre analogue à celui du premier système.

TROISIÈME SYSTÈME.



Fig. 114.

Ce solide comprend :

4 angles solides obtus égaux. A.	2 arêtes verticales égales.... D.
4 — — aigus — B.	2 — — — E.
8 arêtes horizontales égales. C.	

MODIFICATIONS :

1° Sur les angles A.



Tangentes. Inclinées.



Fig. 115. Le type se trouve surmonté d'un biseau.

Fig. 116. Le type, d'abord surmonté d'un double biseau, finit par donner un octaèdre à base rhombe.

2° Sur les angles B.

Tangentes. Inclinées.



Fig. 117. Le type est surmonté d'un biseau placé inversement de celui qui dérive des angles A.



Fig. 118. On obtient d'abord, comme l'indique la figure, un double biseau, puis un octaèdre à base rhombe.

3° Sur les arêtes horizontales.



Fig. 119. Octaèdre à base rhombe.

4° Sur 2 arêtes verticales égales.



Fig. 120. Prisme à 6 faces qu'on ne doit considérer que comme un solide de passage, la modification n'étant pas complète.

Fig. 121. Prisme rectangulaire droit.

Remarque. Lorsque les quatre arêtes verticales se trouvent modifiées ensemble deux à deux, ces modifications conduisent à un prisme rectangulaire droit que quelques cristallographes ont adopté comme type du troisième système.

QUATRIÈME SYSTÈME.

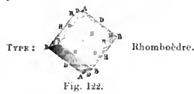
TYPE :  Rhomboèdre.

Fig. 122.

Ce solide comprend :

2 angles culminants égaux... A.	6 arêtes latérales égales placées en zigzag........... H.
6 angles latéraux égaux...... B.	
6 arêtes culminantes égales.. D.	

Remarque. Jusqu'ici, pour établir la similitude des éléments de nos cristaux, nous les avons placés sur l'une de leurs faces ; il n'en est pas de même pour le rhomboèdre que l'on suppose soutenu sur le sommet de l'un des deux angles solides égaux (A) qu'il possède et qu'on nomme angles culminants. Dans ce cas la ligne qui joint les sommets de ces deux angles culminants doit être verticale.

MODIFICATIONS :

1° Sur les angles solides culminants.

Tangentes.

Ces modifications font naître une face perpendiculaire à l'axe sur chaque angle culminant, mais ne conduisent à aucun solide définitif nouveau.

Inclinées.

Symetriques.

Fig. 123.

Rhomboèdre de forme variable avec l'inclinaison des troncatures.

Dissymétriques.



Fig. 124.

Metastatique obtus.

2° Sur les angles solides latéraux.

Tangentes.

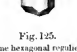


Fig. 125.

Prisme hexagonal regulier surmonte d'un reste du rhomboedre primitif.

Inclinees.

Symétriques.



Fig. 126.

Rhomboedre de forme variable suivant l'inclinaison des troncatures.

Dissymétriques.



Fig. 127.

Metastatique ou scalenoedre aigu.

3° Sur les angles dièdres ou arêtes.

Culminantes.		*Latérales.*	
Tangentes.	Inclinees.	Tangentes.	Inclinées.
Fig. 128.	Fig. 129.	Fig. 130.	Fig. 131.
Rhomboèdre équiaxe.	**Scalénoèdre obtus ou metastatique, dont la base est en zigzag.**	**Prisme hexagonal régulier surmonté d'un reste du rhomboèdre primitif.**	**Metastatique ou scalenoèdre aigu.**

CINQUIÈME SYSTÈME.

TYPE : Prisme oblique à base rhomboïdale.

Fig. 132.

Ce solide comprend :

2 angles A égaux.
2 angles B égaux.
4 angles E égaux.
4 arêtes de la base égales C.
4 arêtes de la base égales D.
2 arêtes verticales égales H.
2 — — — G.

MODIFICATIONS :

1° Sur les deux angles A ou B.

Tangentes.

Une simple troncature se forme sur les 2 bases, celles-ci peuvent même être entièrement remplacées par une base nouvelle formée par le developpement de la troncature.

Inclinees.

Un biseau naît sur l'angle. On peut avoir ainsi suivant le developpement un pointement à 3 faces lorsqu'il reste une portion de la base primitive, comme l'indique la figure, ou un biseau lorsque celle-ci disparait.



Fig. 133.

2° Sur les 4 angles E.

Tangentes.	Inclinées.



Fig. 134.

Le prisme est surmonté d'un biseau allant de l'angle A à l'angle B.



Fig. 135.

Un double biseau ou pointement à 4 faces naît sur la base, et finit par donner un octaèdre symétrique à base rhombe.

3° Sur les deux arêtes verticales H ou G.

Tangentes.	Inclinées.



Fig. 136.

Prisme oblique à 6 faces (solide de passage).



Fig. 137.

Prisme oblique à 8 faces.

4° Sur les 4 arêtes B ou D.

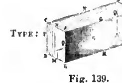


Fig. 138.

Le prisme est surmonté d'un biseau incliné et finit par donner naissance à un octaèdre.

SIXIÈME SYSTÈME.

TYPE :



Le prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle ou prisme doublement oblique.

Fig. 139.

Ce solide comprend :

2 angles égaux A.	2 arêtes égales G.
2 — — B.	2 — — M.
2 — — C.	2 — — N.
2 — — D.	2 — — P.
2 arêtes égales H.	2 — — Q.

Comme on le voit par cet énoncé, les éléments de ce type ne sont égaux que deux à deux; il en résulte qu'en modifiant deux éléments égaux, on ne peut jamais parvenir à un cristal définitif;

l'on n'obtient ainsi que des solides de passage formés par le type sur lequel se trouvent des troncatures correspondant à ces éléments ; mais il arrive très-fréquemment dans ce système que plusieurs éléments différents soient modifiés à la fois, de telle sorte que l'on obtient des solides très-complexes.

Ces modifications simultanées sur des éléments différents peuvent quelquefois donner lieu à des solides nouveaux ; c'est ce qui arrive, par exemple, lorsque les 2 angles A et les 2 angles B ; ou les 2 arêtes H et les 2 arêtes G sont simultanément modifiés ; on obtient alors des octaèdres scalènes non symétriques.

Fig. 140.

FORME PRIMITIVE.—Dans chaque espèce minérale, le type auquel elle se rapporte se présente avec des angles et des dimensions déterminées et essentielles à cette espèce (le cube seul dont les angles et les dimensions sont invariables fait exception). Ainsi caractérisé par des dimensions spéciales, le type constitue ce qu'on appelle la *forme primitive.* Prenons un exemple : soixante espèces peut-être cristallisent en rhomboèdres ; mais chacun de ces rhomboèdres se présente sous un angle particulier, qui est toujours le même pour la même espèce, mais qui diffère essentiellement dans deux espèces différentes : ainsi l'angle du rhomboèdre de la chaux carbonatée = 105°,5′ ; il constitue la forme primitive de ce minéral ; — celui du quartz = 94°,15 ; il fournit une autre forme primitive propre à cet autre minéral ; et ainsi de suite.—Il en est de même pour les dimensions : soient deux espèces se présentant sous la forme d'un prisme droit à base carrée, l'oxyde d'étain et l'idocrase, par exemple, si l'on cherche dans ces cristaux le rapport de l'un des côtés de la base à la hauteur du prisme, on trouvera pour le premier cristal que $\frac{B}{H} = 3$, et pour l'autre $\frac{B}{H} = 2$; ce sont là deux formes primitives différentes, appartenant à deux espèces minérales distinctes, fournies par un même type.

FORMES SECONDAIRES.—Les solides particuliers qui naissent d'une forme primitive prennent le nom de *formes secondaires* ; on ne doit pas attacher à cette expression le même sens qu'à celle de *formes dérivées.* En effet, une forme secondaire possède un angle déterminé, corrélatif de celui de la forme primitive dont elle découle, tandis que pour la forme dérivée la valeur absolue de l'angle est complétement arbitraire, comme pour le type dont elle provient.

Les formes secondaires sont les formes dérivées particulières propres à chaque espèce minérale, de même que la forme primitive est le type particulier de chacune de ces espèces. Les formes secondaires peuvent donc, tout aussi bien que la forme primitive simple, servir à distinguer entre eux tous les minéraux et à les faire reconnaître, dès qu'ils sont cristallisés.

L'ensemble des formes secondaires et de la forme primitive qui les a fournies constitue ce que les cristallographes appellent un *système cristallin particulier*, distinct d'un système cristallin général qui comprend, ainsi que nous l'avons vu ailleurs, le groupe formé par un type et ses formes dérivées.

FORME DOMINANTE. — On désigne par ce nom la forme primitive ou secondaire la plus habituelle que présentent les cristaux d'une espèce minérale déterminée. L'alun se rencontre presque constamment sous la forme d'octaèdre régulier; le sel gemme, sous celle de cube, etc. L'octaèdre régulier est la forme dominante de l'alun; le cube, celle du sel gemme, et ainsi de suite.

Une espèce donnée ne compte en général qu'une seule forme dominante; mais quelques-unes, cristallisant sous des formes nombreuses et variées, en fournissent plusieurs. La chaux carbonatée (spath d'Islande) est dans ce dernier cas. Cette espèce, qui compte plus de 1,400 à 1,500 variétés cristallines, affecte trois genres principaux de formes dominantes : des *rhomboèdres*, des *prismes hexagonaux*, des *métastatiques*. La forme dominante est souvent la forme primitive simple elle-même; dans la plupart des cas, c'est l'une des formes les plus simples parmi les solides secondaires.

APPLICATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES ET PROBLÈMES A RÉSOUDRE. — Nous avons vu que pour une espèce minérale donnée, à composition chimique déterminée, la forme cristalline est toujours la même; tandis que pour des espèces minérales différentes, c'est-à-dire d'une autre composition élémentaire, cette forme est essentiellement différente. Voyons maintenant comment on procède pour appliquer à la détermination de l'espèce les caractères que nous venons d'exposer.

Un cristal étant proposé pour être déterminé à l'aide de sa forme, une première question se présente : *Quel est le type auquel ce cristal appartient?* Cette question une fois résolue, une autre se présentera : *Quelle est la forme primitive du même cristal ?*—Voici la marche à suivre dans les deux cas :

1er problème : *Trouver le type auquel un cristal donné appartient.*

— La solution de ce problème dépend de la connaissance plus ou moins complète que le cristallographe a préalablement acquise des différentes formes dérivées de chacun des types ; elle est d'autant plus facile qu'il se rappelle mieux chacune de ces formes et les liens qui les unissent à tel ou tel type.—Cela posé, il peut se présenter différents cas : — *Le cristal est simple*, et rappelle sans équivoque la forme de l'un des types ; alors, point de difficultés.—*Le cristal n'est que légèrement modifié*, les faces primitives dominent encore ; il n'y a encore dans ce cas que peu d'incertitude ; il faut se souvenir surtout que les angles droits dominent dans les trois premiers types et les angles obliques dans les trois derniers.—*Le cristal est profondément modifié*, les faces du type ont complétement disparu, le solide est une forme dérivée complète ; c'est dans ce cas surtout qu'il faut ne point perdre le souvenir des différentes formes dérivées propres à chacun des types.—Enfin, le cristal est non-seulement profondément modifié, mais *chargé de facettes de différents ordres*, et ne se rapportant nettement à aucune des formes dérivées ordinaires ; alors il faut avoir recours à des moyens de détermination spéciaux : il faut consulter le *clivage*, ou bien les *nombres relatifs* des facettes de même ordre qui surchargent le cristal.

Clivage.—Lorsque l'on casse avec un marteau, ou qu'on essaye de diviser à l'aide d'un instrument tranchant certains minéraux cristallisés, on remarque que la cassure ou la division ne se propage pas au travers de la masse dans toute les sens, mais suivant des plans et des directions déterminées, qui sont toujours les mêmes pour la même espèce minérale ; ces plans produisent de petits solides tous semblables entre eux, et représentant chacun la forme simple de l'un des types ou l'une de ses formes dérivées les plus simples. Le type que l'on obtient ainsi est celui même auquel le cristal appartient par sa forme générale. Ce mode de division naturelle est désigné sous le nom de *clivage*. —Un grand nombre de minéraux sont aisément clivables ; nous citerons en particulier le spath d'Islande, le gypse, la galène, etc. ; chez quelques-uns, le clivage est seulement indiqué par des stries, des anneaux colorés, etc.—Le clivage, lorsqu'il est possible, est *facile* ou *difficile*, *unique* ou *multiple*, *droit* ou *oblique*, diversement *dirigé*, etc, et tous ces caractères peuvent servir pour faire reconnaître la nature particulière du cristal.

Dans un certain nombre d'espèces, le clivage n'est pas possible ; alors, si le cristal est plus ou moins complexe, il ne reste plus

qu'à examiner la nature particulière des facettes semblables qui le composent et à tenir compte de leurs nombres relatifs; les nombres ne sont pas les mêmes pour chacun des types : dans le cube, les facettes se comptent par 8 ou par 24 ou par 48 sur les angles solides, par 12 ou par 24 sur les angles dièdres; dans le rhomboèdre, elles se comptent par 6 ou par 12 sur les angles dièdres, par 2, par 6 ou par 12 sur les angles solides, et ainsi de suite.

2ᵉ problème : *Déterminer la forme primitive.* — Il faut supposer le type du cristal déjà établi, et par conséquent la détermination de l'espèce minérale à laquelle le cristal appartient déjà avancée; il ne s'agit plus, comme nous l'avons vu, que de choisir cette espèce dans le groupe de celles que comprend le type que l'on a déterminé; et pour cela il faut trouver l'angle particulier du type qui donnera alors la forme primitive cherchée. Cet angle, on le mesure avec les goniomètres; mais il peut alors se présenter trois cas analogues à ceux que nous avons posés pour le type : ou le cristal est simple et sous la forme même du type, ou bien il est complexe, mais clivable, ou enfin, il est complexe sans indication de clivage. Dans le premier cas, on prend directement l'angle qui doit déterminer la forme primitive; dans le deuxième cas, on opère d'abord le clivage; le noyau qu'on obtient, et qui a déjà servi à déterminer le type, sert encore à fournir l'angle de la forme primitive qu'il présente invariablement; enfin dans l'absence de forme simple du type et de clivage, on mesure un quelconque des angles que font entre elles deux facettes dérivées : l'angle de la forme primitive est évidemment corrélatif de celui des facettes dérivées, et peut en être déduit par des calculs dont ces notions de cristallographie ne comportent pas la complication et pour l'établissement desquels nous devons renvoyer aux ouvrages spéciaux.

HUGARD.

ANALYSE CHIMIQUE

CHAPITRE Ier. — MÉTHODES GÉNÉRALES.

DÉFINITION DE L'ANALYSE. — *L'analyse chimique* apprend à reconnaître les corps, à les isoler les uns des autres, à séparer des corps composés d'autres composés définis d'une constitution moins complexe : elle est dite alors *analyse immédiate*: elle enseigne également à réduire les composés à leurs éléments; dans ce cas, elle est dite *analyse élémentaire*.

Lorsque les recherches analytiques se bornent à caractériser les composants (principes immédiats ou éléments), l'opération à laquelle elle donne lieu est *qualitative*; lorsqu'elle va plus loin et s'occupe du dosage de ces mêmes composants, elle est *quantitative*. Montrer par quels caractères l'eau se distingue de tous les corps simples ou composés, prouver qu'elle est formée d'oxygène et d'hydrogène, séparer ces éléments, *c'est faire l'analyse qualitative* de l'eau. Démontrer expérimentalement, à l'aide de la balance, que l'eau est formée de 88,8 d'oxygène et de 12,5 d'hydrogène *c'est en faire l'analyse quantitative*.

Les notions qui servent aux chimistes pour établir la qualité des corps, sont : leur manière d'être par rapport à nos sens; c'est ce qu'on appelle l'ensemble de leurs *propriétés organoleptiques*; puis l'impression qu'ils reçoivent des agents physiques, soit l'ensemble de leurs *propriétés physiques*, enfin les phénomènes auxquels ils donnent lieu au contact d'autres corps, et que produisent les *réactions chimiques*.

PROPRIÉTÉS ORGANOLEPTIQUES. — Les propriétés organoleptiques sont : l'aspect, la couleur, le toucher, l'odeur, la saveur.

L'aspect ne donne qu'une indication vague; on dit aspect terne ou brillant, etc.; mais l'étude attentive des formes peut souvent donner un moyen sûr et précis pour reconnaître les corps, et même pour apprécier leur degré de pureté. (V. *Notions de cristallographie*, page 311.)

La couleur, c'est-à-dire la manière d'être par rapport aux rayons lumineux que les corps absorbent, réfléchissent ou décomposent,

et qu'on observe soit en regardant le corps directement, soit en l'observant à travers des verres ou des liquides colorés, est une propriété très-importante, souvent caractéristique à elle seule. La couleur du vermillon, celle du rose de carthame, les couleurs de certaines flammes, celle par exemple de l'alcool brûlant sur du sel, celle de l'acide borique, du nitrate de strontiane sont dans ce cas. Ces indications prennent un haut degré de précision, *quand on les rapporte à des types certains*, lorsque, par exemple, on évalue la couleur en égard aux *Tables chromatiques* dressées par M. Chevreul [1].

L'odeur est, dans certains cas, très-rares il est vrai, un critérium infaillible. On reconnaît par l'odorat, le soufre, l'arsenic, l'étain, le cuivre, etc., etc.

La saveur est souvent confondue avec l'odeur; mais il est facile de laisser à chaque caractère sa valeur spéciale en prenant, lorsqu'on déguste une substance, la précaution bien simple de se fermer les narines.

Les saveurs sont jusqu'ici mal définies; on dit saveur douce, fade, âcre, irritante, acide, alcaline, résineuse, etc.

Une substance qui n'affecte pas le sens du goût est dite *insipide* [2].

Le toucher donne l'idée de la densité; en cela il offre un caractère précieux, souvent suffisant; il donne aussi l'idée de la mollesse et de la dureté, en un mot de la résistance; l'idée de la malléabilité, de la ductilité, de la tenacité, de la compressibilité, de l'élasticité.

Quelques substances ont un toucher caractéristique.

On dit un toucher sec, gras, onctueux; le toucher, suivant qu'il est chaud ou froid, rend compte de la conductibilité par la chaleur.

L'ouïe elle-même donne quelquefois des indications excellentes. L'étain fait entendre, quand on le ploie, un bruit tout spécial qu'on appelle le *cri de l'étain*. Le sel marin quand on le jette dans le feu pétille, il décrépite, et c'est pour le reconnaître un caractère important.

[1] Il serait à désirer que les termes précis recommandés par l'illustre savant vinssent remplacer les mots vagues de la classification usuelle qui ne prouvent pas assez, tels que : couleur sombre, vive, éclatante, et substituer des types sérieux à des types trop nombreux et incertains comme : ponceau, dahlia, ambre, soufre, vermillon, etc., etc.

[2] Il n'est pas hors de propos de dire que ce n'est qu'avec de grandes précautions qu'on doit employer les deux indications de l'odorat et du goût.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les propriétés physiques des corps ont fait l'objet d'une étude toute spéciale; elles ont une importance immense dans la pratique de la chimie industrielle, et nous avons cru devoir leur consacrer un chapitre spécial. (V. *Notions de physique.*)

CARACTÈRES CHIMIQUES. — Les caractères chimiques ou réactions sont les indices les plus certains pour la reconnaissance des corps; ils sont employés presque exclusivement pour l'analyse quantitative, si bien que la plupart des traités d'analyse ne s'occupent guère que de ces moyens d'investigation.

La pratique de l'analyse a conduit à choisir parmi les corps à réactions caractéristiques un certain nombre auxquels on a donné le nom de *réactifs*. C'est en étudiant la manière dont un corps à reconnaître se comporte avec les divers réactifs que le chimiste, le plus souvent, peut déterminer la nature de ce corps. Ces réactifs, solides ou liquides, conservés dans des flacons appropriés, sont réunis dans un nécessaire appelé *boîte à réactifs*.

BOÎTE A RÉACTIFS. — La liste suivante comprend les réactifs le plus généralement employés, elle suffit pour les besoins de la chimie appliquée aux arts.

1. Eau distillée.
2. Chlore.
3. Iode.
4. Acide sulfurique.
5. — azotique.
6. — chlorhydrique.
7. — sulfhydrique.
8. Ammoniaque.
9. Potasse.
10. Carbonate de soude.
11. Bicarbonate de potasse.
12. Sulfate de soude.
13. Phosphate de soude.
14. Acétate de soude.
15. Chlorate de potasse.
16. Permanganate de potasse.
17. Cyanure de potassium.
18. Cyanoferrure de potassium.
19. Cyanoferride de potassium.
20. Chlorhydrate d'ammoniaque.
21. Sulfhydrate d'ammoniaque.
22. Azotate de baryte.
23. Sulfate de strontiane.
24. Sulfate de protoxyde de fer.
25. Sulfate de peroxyde de fer.
26. Acétates de plomb.
27. Azotate d'argent.
28. Chlorure de platine.
29. Acide tartrique.
30. Acide oxalique.
31. Acide acétique.
32. Tannin.
33. Amidon.
34. Tournesol.

La préparation et l'emploi de ces réactifs constitue une partie importante de la science de l'analyse. Nous allons en dire quelques mots.

1. *Eau distillée.*—On prépare l'eau distillée au moyen de l'alambic; elle est bonne pour l'usage lorsque, évaporée sur une lame de platine ou un verre de montre très-propre, *elle ne laisse aucun résidu.* L'évaporation sur la lame de platine doit être faite à une

température inférieure à celle de l'ébullition[1]. Toutefois, cette eau est souvent ammoniacale, celle du milieu de l'opération est la plus pure.

L'eau est le dissolvant par excellence, toutes les réactions qui se passent au sein de l'eau sont dites opérées par *voie humide*. La proportion de l'eau employée dans les réactions est une considération importante. Ainsi, il est des sels que l'eau décompose, tels sont le chlorure d'antimoine, le nitrate de bismuth. L'exemple suivant n'est pas moins important à un autre point de vue : Lorsqu'on recherche l'acide sulfurique dans l'acide azotique, au moyen de l'azotate de baryte, on peut, si l'on n'ajoute pas assez d'eau, prendre le précipité qui se forme pour un sulfate, tandis que ce peut être de l'azotate *peu soluble dans l'acide azotique*.

L'eau distillée est quelquefois elle-même un réactif. Sous l'influence de l'air, elle attaque le plomb ; en agitant avec de l'eau distillée le mercure plombifère, l'eau se remplit aussitôt de flocons blancs d'oxyde de plomb.

2. *Chlore.*—On recueille dans l'eau bouillie et refroidie à l'abri du contact de l'air le gaz chlore lavé par son passage dans l'eau distillée. Ce réactif est conservé dans des flacons de verre violet ou dans des flacons ordinaires sur lesquels on a collé du papier noir. Le chlore sert principalement à peroxyder; ainsi il convertit les sels de protoxyde de fer en sels de sesquioxyde ; il est employé pour éliminer l'iode des iodures.

3. *Iode.*—Le produit raffiné du commerce, en cristaux définis, est suffisant pour l'analyse qualitative. On le conserve à l'état de dissolution alcoolique. Pour l'employer, on prend une goutte de cette dissolution qu'on étend d'eau de manière à redissoudre le précipité d'iode que forme la première goutte d'eau. L'iode sert principalement de réactif pour l'amidon.

4. *Acide sulfurique.* — L'acide du commerce à 66° est chauffé dans une cornue de verre tubulée avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque (3 pour 100 environ), qui détruit les composés nitreux, puis traité à une température voisine de son point d'ébullition, par un courant de chlore qui enlève l'arsenic ; enfin il est soumis à la distillation avec les précautions indiquées page 109. On recueille le second tiers du produit qui distille ; il ne doit laisser aucun résidu sur la lame de platine.

[1] Certaines substances fixes, l'acide borique par exemple, sont entraînées par la vapeur de l'eau bouillante.

L'acide sulfurique est employé pour détruire les matières organiques, par exemple dans la recherche de l'arsenic; il sert à isoler d'autres acides, notamment l'acide chlorhydrique et l'acide azotique; il est le réactif par excellence des sels de baryte.

5. *Acide azotique.* — On enlève à l'acide du commerce les acides chlorhydrique et sulfurique qu'il renferme en les précipitant au moyen d'une petite quantité d'azotate d'argent et d'azotate de baryte; l'acide décanté est distillé. Pour faciliter l'ébullition on ajoute dans la cornue un petit fragment de charbon. Les produits nitreux qui se forment emportent l'iode que peut renfermer l'acide. On conserve pour l'usage le second tiers du produit distillé.

L'acide azotique sert principalement comme dissolvant. Il sert aussi comme réactif confirmatif de l'argent et de la baryte; il ne dissout ni le chlorure d'argent ni le sulfate de baryte.

6. *Acide chlorhydrique.* — Un litre d'acide muriatique à 22° du commerce est introduit dans une cornue tubulée de 2 litres, C; à la cornue est adapté, au moyen d'un bon bouchon, un entonnoir effilé E dont la douille pénètre dans de la cornue. Au col est ajusté

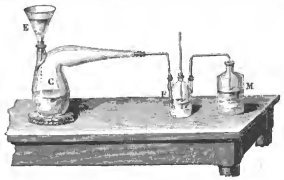


Fig. 141. — Appareil pour purifier l'acide chlorhydrique du commerce.

un tube abducteur, destiné à conduire le gaz chlorhydrique, d'abord dans un flacon laveur F, puis dans un flacon droit M à demi rempli d'eau distillée; l'appareil étant ainsi disposé, on verse de l'acide sulfurique à 66° *purifié d'arsenic* dans l'entonnoir effilé. Le dégagement gazeux commence aussitôt que s'opère le mélange des deux acides.

On emploie l'acide chlorhydrique comme dissolvant; avec l'acide azotique, il constitue l'eau régale. C'est le meilleur dissolvant des oxydes de fer. Il est le réactif par excellence de l'argent,

et, dans certains cas, il sert à la reconnaissance du plomb, du mercure, en précipitant leurs chlorures qui sont peu solubles.

7. *Acide sulfhydrique.*—Ce réactif doit être préparé dans le laboratoire. On traite par l'acide sulfurique affaibli le protosulfure de fer réduit en fragments de la grosseur de petites noisettes. La réaction s'effectue dans un matras plat ou une fiole à médecine munie de deux tubes, un tube en S destiné à introduire l'acide et un tube abducteur. Le gaz est lavé *à l'eau distillée* et reçu dans l'eau distillée bouillie qu'on a laissé refroidir à l'abri du contact de l'air *dans le flacon même* où doit s'opérer la dissolution après l'avoir bouché avec un bouchon de liége (le bouchon de cristal ne pourrait plus être retiré après le refroidissement). Ce réactif ne se conserve pas dès que le flacon est en vidange; il convient de le distribuer dans de très-petits flacons.

Il sert à reconnaître certains métaux et à former certains groupes métalliques, ce qui simplifie l'analyse. Ainsi les métaux de la première, de la deuxième et de la troisième section ne sont pas précipitables par l'acide sulfhydrique. Nous verrons que certains de ceux-ci sont précipitables par les sulfures alcalins.

8. *Ammoniaque.*—On peut purifier l'alcali volatil du commerce en l'introduisant dans une cornue tubulée ou un ballon, et l'exposant à l'action de la chaleur; le gaz qui se dégage de cette dissolution est reçu dans l'eau distillée. L'opération est terminée quand le tube conducteur s'échauffe. C'est alors de l'eau qui passe, ce n'est plus du gaz ammoniac.

Avec l'ammoniaque on reconnaît certains oxydes qu'elle dissout, notamment l'oxyde de cuivre qui donne dans ce cas une belle couleur bleue. D'autres oxydes sont caractérisés parce qu'ils ne sont pas solubles dans l'ammoniaque; l'alumine, par exemple, est dans ce cas.

9. *Potasse.*—La potasse à l'alcool du commerce n'est pas absolument pure; la plus blanche n'est pas non plus la meilleure, c'est la plus hydratée. Les impuretés de la potasse sont les carbonate et sulfate de potasse, les chlorure et iodure de potassium. La potasse la plus pure s'obtient au moyen du sulfate et de la baryte; on peut laisser le sulfate en excès, c'est une impureté connue; si, au contraire, on met un excès de baryte, on s'en débarrasse par un courant d'acide carbonique à l'ébullition. — Pour le plus grand nombre des cas la potasse à l'alcool est suffisante.

La potasse caractérise certains oxydes métalliques qu'elle dis-

sout. Elle sert à reconnaître les matières organiques *azotées*, dont elle élimine l'azote à l'état d'ammoniaque.

10. *Carbonate de soude.* — Les cristaux de soude du commerce peuvent être facilement purifiés; pour cela on les dissout dans le moins d'eau possible, on agite le liquide jusqu'à entière solidification par le refroidissement; on obtient ainsi des cristaux très-petits qu'on lave avec de petites quantités d'eau distillée. Ce lavage, analogue à celui du sucre, donne un réactif très-pur. Une dissolution de carbonate de soude, à laquelle on a ajouté de l'acide azotique pur en excès, ne doit précipiter ni par l'azotate d'argent ni par l'azotate de baryte.

On emploie le carbonate de soude pour saturer les liqueurs acides et aussi pour caractériser certains métaux dont les carbonates sont insolubles. Il sert comme les carbonates de chaux et de baryte pour attaquer *par voie sèche* les silicates insolubles qui, unis à un excès de base, deviennent solubles et attaquables par les acides.

11. *Bicarbonate de potasse.* — Celui du commerce, broyé et lavé avec de petites quantités d'eau distillée, est bon pour l'analyse qualitative. Sa dissolution *étendue* ne doit être troublée ni par celle du chlorure de calcium, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque. Additionnée d'acide azotique pur en excès, elle ne doit précipiter ni par l'azotate d'argent, ni par celui de baryte. Les bicarbonates servent souvent à caractériser la chaux et à définir l'état sous lequel elle se trouve.

12. *Sulfate de soude.* — Le sulfate cristallisé du commerce, soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau distillée, est suffisamment pur, s'il n'est troublé ni par les carbonates ni par les sulfures alcalins, ni par l'azotate d'argent, et s'il est neutre aux papiers réactifs. Le sulfate de soude est le réactif des sels de baryte, etc.

13. *Phosphate de soude.* — Le sel du commerce est soumis à plusieurs cristallisations dans l'eau distillée; on rejette chaque fois les eaux mères des cristaux. Sa solution forme avec l'azotate d'argent un précipité jaune et sert à caractériser la magnésie.

14. *Acétate de soude.* — Celui des arts, plusieurs fois cristallisé dans l'eau distillée, est pur s'il ne précipite ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par les sels d'argent et de baryte. On l'emploie pour saturer les acides minéraux, dont l'excès se trouve ainsi remplacé par un excès d'acide acétique.

15. *Chlorate de potasse.* — Le sel du commerce pulvérisé, lavé à

l'eau distillée, est bon comme réactif. On l'emploie surtout pour la voie sèche.

16. *Chromate de potasse.* — C'est le sel rouge (bichromate) qu'on préfère, il est pur dans le commerce. On l'emploie comme réactif qualitatif pour les sels d'argent, de plomb, de zinc, de baryte.

17. *Permanganate de potasse.* — Ce sel, jadis connu sous le nom de *caméléon minéral*, n'est plus aujourd'hui un produit de laboratoire. On le trouve très-pur dans le commerce On le prépare facilement avec le bioxyde de manganèse, la potasse et le chlorate de potasse. Sa dissolution est d'un violet très-riche; il sert à reconnaître la présence des corps *oxydables*. On en a tiré un grand parti dans l'analyse quantitative. (V. *Essais par les volumes*, p. 384.)

18. *Cyanure de potassium.* — On le trouve pur dans le commerce.

19. *Prussiates.* — Les prussiates, cyanoferrure et cyanoferride des arts sont des réactifs suffisamment purs, si on les choisit bien cristallisés. Le cyanoferrure est le réactif des sels de fer au maximum d'oxydation; le cyanoferride est le réactif des sels de zinc.

20. *Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Le sel ammoniac sublimé du commerce dissous dans l'eau est un bon réactif. Les sels ammoniacaux sont un adjuvant des réactifs de la magnésie, ils empêchent la précipitation de cette terre par l'ammoniaque. Le chlorhydrate d'ammoniaque est un réactif du platine, etc.

21. *Sulfhydrate d'ammoniaque.* — On l'obtient facilement en faisant absorber directement de l'acide sulfhydrique pur par une dissolution d'ammoniaque pure dans l'appareil de Woolf. Il faut le conserver dans de petits flacons. C'est un excellent réactif d'élimination quand on l'emploie concurremment avec l'acide sulfhydrique et les carbonates alcalins; il permet de séparer les métaux en groupes. Il caractérise certains d'entre eux, soit par la couleur de leur sulfure, soit par la solubilité ou l'insolubilité de ces sulfures dans un excès du précipitant.

22. *Azotate de baryte.*—Le sel préparé par les arts, dissous, précipité par l'acide azotique, lavé et redissous, est un réactif *pur*. Il ne précipite pas les sels d'argent; il sert à caractériser et à éliminer l'acide sulfurique, et, dans certains cas, les acides phosphorique et carbonique.

23. *Sulfate de strontiane.* — L'eau qui est restée en contact avec du sulfate de strontiane, précipité et lavé plusieurs fois, est un réactif des sels de baryte. Il ne précipite ni la strontiane ni la chaux.

24 et 25. *Sulfates de fer.* — On prépare *le sulfate de protoxyde* avec de l'acide sulfurique affaibli et de la tournure de fer. On le fait

cristalliser dans une liqueur acide. Ses cristaux se maintiennent longtemps au minimum d'oxydation. Lorsqu'on veut établir nettement les caractères des sels de fer au minimum, il faut employer la dissolution récente du fer dans l'eau chargée d'acide sulfureux.

Le *sulfate de sesquioxyde* se prépare dans le laboratoire avec la dissolution du précédent, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique et une petite quantité d'acide azotique. On évapore à sec, on reprend par l'eau. La dissolution rouge orangé ne doit pas être précipitable par l'addition d'une dissolution de cyanoferride ; sa couleur même n'en doit pas être modifiée.

26. *Acétates de plomb.* — L'*acétate neutre* qu'on emploie dans la teinture, étant lavé à l'eau distillée, peut être considéré comme pur. Sa dissolution doit être limpide. Ce sel macéré avec de la litharge porphyrisée donne *l'acétate basique.* Les acétates de plomb sont employés principalement pour l'élimination des matières organiques.

27. *Azotate d'argent.* — Ce précieux réactif doit toujours être préparé dans le laboratoire ; il est important qu'il soit très-pur. On l'obtient en attaquant par l'acide azotique l'argent pur. On opère dans une capsule de porcelaine ; on évapore à sec, on fond le résidu, on laisse refroidir, on dissout dans l'eau distillée, on filtre.

Si l'on n'a pas d'argent pur, on précipite la dissolution nitrique d'argent allié ordinaire par le chlorure de sodium ; on obtient ainsi du chlorure d'argent que l'on purifie par lavage. Ce chlorure additionné d'un peu d'acide sulfurique, mis en contact avec une lame de zinc, donne de l'argent *pur.* On peut aussi avoir de l'argent pur en réduisant le métal de son chlorure par la potasse et le glucose. L'azotate d'argent est le réactif par excellence des chlorures. Il est employé à la recherche des phosphates, iodures, brômures, chromates, etc.

28. *Chlorure de platine.* — On traite le platine par l'eau régale, l'acide chlorhydrique étant en excès. On évapore presqu'à sec, avec précaution. On reprend par l'eau distillée. Le chlorure de platine sert à caractériser les sels de potasse et d'ammoniaque.

29. *Acide tartrique.* — Celui du commerce dissous dans l'eau distillée est un réactif des sels de potasse. Il peut aussi, dans certains cas, être employé pour entraver quelques réactions : ainsi il s'oppose à la précipitation des sels de fer par les alcalis ; c'est même cette propriété qui permet de séparer l'acide phosphorique du fer.

30. *Acide oxalique.*—Celui des arts, pulvérisé et lavé, est convenable pour l'analyse. Il ne doit pas laisser de résidu sur la lame de platine; c'est le réactif, par excellence, de la chaux, et, dans certains cas, de l'argent.

31. *Acide acétique.* — On l'obtient en rectifiant celui du commerce, ou en distillant soit le verdet, soit l'acétate acide de soude. Ce réactif ne doit pas laisser de résidu sur la lame de platine. S'il est exempt d'acides minéraux, il n'empêche pas la précipitation de la chaux par l'acide oxalique.

32. *Tannin.* — On fait une dissolution aqueuse du *tannin par l'éther* qu'on trouve dans le commerce. Ce réactif est très-altérable, on cherche pour ce motif à ne plus l'employer; il est caractéristique pour certains sels par la couleur de ses précipités.

33. *Amidon.*—Le commerce fournit de l'amidon très-pur. Toutefois, il est bon de laver celui-ci à l'eau distillée froide. Pour préparer le réactif, on délaye l'amidon dans l'eau froide et on verse la bouillie claire dans de l'eau *maintenue à l'ébullition.*

34. *Tournesol.* — Le tournesol en pains sert à faire le réactif; on le réduit en poudre, puis en pâte avec de l'eau. On laisse macérer, on ajoute de l'eau, on fait bouillir, on filtre; on obtient ainsi la *teinture de tournesol.*

Ce réactif, appliqué au pinceau sur du papier collé de bonne qualité et étendu très-uniformément, donne le papier de tournesol *bleu.* Ce papier, séché, passé dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, puis lavé à grande eau et séché devient le papier *rouge.*

Ces papiers sont d'un grand secours pour l'analyse. On a proposé pour le même but l'emploi des teintures de choux rouge, de curcuma, de dahlia et de sirop de violette; mais un bon papier de tournesol est le plus souvent un réactif suffisant pour la reconnaissance de l'acidité et de l'alcalinité.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

L'emploi judicieux des réactifs suppose une connaissance approfondie de l'analyse; aussi nous nous bornerons à signaler les règles les plus générales de la pratique.

Emploi des réactifs.—Quand on veut opérer une reconnaissance par un réactif, il faut, après avoir dissout la substance à essayer dans un véhicule approprié, mettre dans un tube éprouvette quelques gouttes de la solution, puis ajouter une seule goutte de réactif, et bien observer l'effet qu'elle produit avant d'en ajouter une nouvelle.

Les commençants emploient toujours trop de réactifs. Le moindre inconvénient est d'user inutilement ses dissolutions; mais ce mode de faire présente souvent un danger véritable; il arrive en effet fréquemment qu'un excès de réactif masque la réaction qu'on se proposait d'obtenir : par exemple, en redissolvant le précipité qu'avait fait naître la première goutte.

Classification des réactifs.—On peut classer les réactifs en directs et indirects, les premiers caractérisant les corps, les seconds aidant à obtenir les réactions visibles, mais ne les produisant pas. C'est ainsi que les sels ammoniacaux indispensables pour la recherche de la magnésie sont les réactifs indirects ou adjuvants, attendu qu'ils ne caractérisent pas la base, mais permettent aux phosphates alcalins d'en révéler sûrement la présence.

Un réactif qui ne précipite pas une substance, mais élimine par précipitation celles qui l'accompagnent, est par un résultat opposé appelé aussi réactif indirect : il ne caractérise pas le corps, mais il rend possible l'emploi du réactif caractéristique. Le sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite les métaux des dernières sections, n'est pas caractéristique de la chaux, mais il aide à sa détermination analytique en débarrassant le mélange d'éléments étrangers qui pourraient nuire à la manifestation du caractère distinctif.

L'emploi des réactifs que nous venons d'indiquer, et qui sont tous employés à l'état de dissolution, suppose que l'essai se fait sur la substance dissoute; c'est *l'essai par voie humide.*

Lorsqu'on opère sur une substance non dissoute ou *par voie sèche*, on emploie d'autres réactifs appropriés. (V. *Essais au chalumeau*, page 362.)

Préparation des substances insolubles. — Toutes les substances ne sont pas immédiatement solubles dans l'eau ou dans les dissolvants aqueux, acides, alcalins ou salins. Il en est qui ne peuvent être amenées à cet état qu'après avoir été préalablement *attaquées*, c'est-à-dire soumises à l'action d'un réactif approprié (généralement un fondant), destiné à détruire leur cohésion, à modifier leur constitution chimique. On emploie principalement dans ce but l'hydrate de potasse, le carbonate de soude, le nitrate de potasse, les carbonates de baryte et de chaux, l'oxyde de plomb et l'acide fluorhydrique.

Pour attaquer une substance par la potasse, un verre, par exemple, on la porphyrise et on la soumet à l'action de l'hydrate alcalin dans un creuset d'argent. Un creuset de platine serait profondément altéré par l'alcali en fusion.

Les attaques par le carbonate de soude, le carbonate de baryte, le nitre, se font dans un creuset de platine; celui-ci doit être enfermé dans un creuset de terre, qui le protége contre le contact des cendres du foyer, car sous l'influence simultanée de la silice et du charbon, le platine serait vivement attaqué. Il faut éviter également avec soin, quand on emploie le platine, la présence de métaux réductibles et la présence simultanée du charbon et d'un phosphate, un sulfate ou un silicate.

L'acide fluorhydrique est employé à l'état gazeux, la disposition suivante est l'une des meilleures qu'on puisse adopter pour faire réagir cet acide. Elle est due à M. Brunner. Le silicate finement pulvérisé est mis en couche aussi mince que possible dans une capsule de platine C; la poudre est humectée, la capsule placée sur un trépied T, et le fond du vase opératoire ou chambre à réaction (en plomb) est garni de fluorure de calcium et d'acide sulfurique M; tout étant ainsi disposé et le vase étant recouvert, l'appareil est abandonné à lui-même dans un endroit chaud; l'opération peut être accélérée en augmentant le dégagement de l'acide par la chaleur d'une lampe à esprit-de-vin. Dans ce cas, bien entendu, on soulève légèrement le couvercle.



Fig. 112.

Lorsque la substance à essayer est ainsi rendue attaquable par l'acide chlorhydrique, elle rentre, au point de vue de l'analyse, dans le cas ordinaire des substances immédiatement solubles.

MARCHE DE L'ANALYSE.

Recherche de la base.— Deux cas se présentent dans les analyses qualitatives: tantôt on se propose de rechercher la présence d'un corps déterminé; alors on essaye *directement* sur le liquide d'épreuve les réactions qui doivent caractériser ce corps; tantôt on se propose de savoir, sans idée préconçue et en l'absence de renseignements, quelle est la composition de la substance soumise à l'analyse.

Nous donnerons plus loin les réactions qui sont *caractéristiques*, nous allons indiquer ici la marche à suivre pour procéder à l'essai qualitatif d'une substance saline. Nous nous proposerons d'abord la recherche de la base ou du métal, puis nous procéderons à la recherche de l'acide ou du métalloïde.

Division des bases en cinq groupes. — On peut avec *trois* réactifs classer les bases en cinq groupes, savoir[1] :

1° On ajoute dans une partie de la dissolution un carbonate alcalin, dans une autre partie, du sulfhydrate d'ammoniaque.

Si l'un et l'autre réactif sont sans effet ; on juge qu'on a affaire à l'un des métaux suivants :

Sodium, Potassium, Ammonium.

2° Le précipité par l'un ou l'autre des réactifs peut renfermer tous les métaux suivants.

Si le carbonate produit un précipité dans la liqueur, le sulfhydrate d'ammoniaque restant sans action, on peut conclure à la présence des métaux suivants :

Magnésium, Calcium, Strontium, Baryum.

3° Si le carbonate et l'hydrosulfate précipitant l'un et l'autre, l'hydrogène sulfuré libre ne précipite pas, *la liqueur étant acide* (par un acide minéral), le métal est l'un des suivants :

Aluminium, Chrome, Nickel, Cobalt, Manganèse, Zinc, Fer.

4° Si l'hydrogène sulfuré libre précipite *même dans la liqueur acide*, le métal cherché appartient au quatrième ou au cinquième groupe.

Il appartient au quatrième si le sulfure n'est pas soluble dans les sulfures alcalins. C'est alors l'un des cinq suivants :

Cadmium, Bismuth, Plomb, Mercure, Argent.

5° Mais si le sulfure est soluble dans les sulfures alcalins le métal cherché est du cinquième groupe qui comprend les métaux :

Arsenic, Étain, Antimoine, Platine, Or.

Exemple. Un exemple montrera la marche de cette analyse : étant donnée une dissolution saline quelconque, à une partie de cette dissolution on a ajouté un carbonate alcalin.

Admettons qu'il n'y ait pas eu de précipité ; à une autre partie on a ajouté du sulfhydrate d'ammoniaque ; supposons que ce réactif au contraire ait donné lieu à un précipité et que l'hydrogène sulfuré ne trouble pas la dissolution préalablement acidulée ; nous conclurons que le métal cherché est l'un des métaux suivants :

Magnésium, Aluminium, Chrome, Nickel, Cobalt, Manganèse, Zinc, Fer.

Il reste maintenant à savoir auquel de ces huit métaux on a af-

[1] Nous citerons ici seulement les corps qui se rencontrent le plus ordinairement.

faire. Pour cela, il faut recourir à l'emploi d'autres réactifs caractéristiques de ces métaux.

Recherche de l'acide. — La recherche d'un acide ou d'un métalloïde se fait de la même manière; nous empruntons la marche indiquée par MM. Gerhardt et Chancel en ne nous occupant que des acides métalliques :

1° La dissolution est essayée par l'acétate de baryte; s'il se forme un précipité, l'acide est :

Arsénieux, Arsénique, Chromique, Sulfurique, Phosphorique, Fluorhydrique, Carbonique, Oxalique, Silicique.

2° Le sel ne précipitant pas par l'acétate de baryte précipite par l'azotate d'argent (on opère pour cela sur une nouvelle dose du liquide à essayer); dans ce cas, l'acide est compris parmi les suivants :

Sulfhydrique, Chlorhydrique, Brômhydrique, Iodhydrique, Cyanhydrique.

3° Le troisième groupe d'acides est formé de ceux que ne précipitent ni les sels de baryte ni les sels d'argent. Deux seulement sont dans ce cas : ce sont les acides azotique et chlorique.

Les acides qu'on rencontre le plus souvent sont les suivants : carbonique, sulfurique, chlorhydrique, azotique. Ils représentent précisément ces trois groupes si faciles à caractériser. Les deux premiers seuls sont réunis dans un même groupe, mais l'acide carbonique est gazeux, et ne précipite l'acétate de baryte que lorsqu'il est lui-même combiné avec une base. Il est chassé de ses combinaisons *avec effervescence* par tous les acides.

L'acide sulfurique forme avec les sels de baryte un précipité qui est insoluble dans tous les acides.

L'acide chlorhydrique appartient au second groupe.

L'acide azotique fait partie du troisième.

Lorsqu'on a fait le premier classement de l'acide cherché, il faut employer, comme pour la recherche de la base, des réactifs caractéristiques.

CARACTÈRES PRINCIPAUX DES MÉTALLOÏDES ET DES MÉTAUX.

Nous allons maintenant exposer sommairement les principaux caractères qui servent à reconnaître les corps, et nous indiquerons pour chacun d'eux le procédé le plus habituel de dosage.

MÉTALLOÏDES.

OXYGÈNE.— Ce gaz est caractérisé par les deux propriétés sui-

vantes : il entretient la combustion, et réagit sur le deutoxyde d'azote qu'il transforme en acide hypoazotique.

Pour faire la détermination quantitative de ce gaz on l'unit à l'hydrogène dans l'eudiomètre, ou bien on le fait absorber par un corps oxydable.

Exemple. Pour faire l'analyse de l'air, on l'introduit dans l'eudiomètre, puis on ajoute un volume égal d'hydrogène. On fait passer une étincelle électrique et l'on mesure le gaz restant après la détonation. Le tiers de la diminution de volume représente l'oxygène.

MM. Dumas et Boussingault ont également analysé l'air en faisant passer un volume déterminé de ce gaz, dépouillé d'eau et d'acide carbonique sur une *colonne de cuivre* chauffé au rouge. L'augmentation de poids du cuivre a indiqué la proportion de l'oxygène.

(On peut employer dans le même but d'autres matières oxydables, le phosphore, le potassium, le protoxyde de fer, ou l'acide pyrogallique en présence d'un excès de potasse.)

HYDROGÈNE.—Éteint les corps en combustion, est combustible, ne produit que de l'eau par sa combinaison directe avec l'oxygène. Pour l'évaluer quantitativement, on l'unit à l'oxygène dans l'eudiomètre, ou bien on le fait servir à la réduction d'un oxyde, et on détermine la proportion de l'eau produite.

Exemple. MM. Dumas et Stas ont réalisé la synthèse de l'eau en faisant passer de l'hydrogène purifié et desséché sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et recueillant l'eau produite; le poids de l'eau, constaté par la perte de poids de l'oxyde de cuivre, a permis de calculer la quantité d'hydrogène employé à la réaction.

AZOTE.—Ni combustible ni comburant, caractérisé surtout par ses propriétés négatives; toutefois, est absorbable par le bore à une température élevée; mêlé avec de l'oxygène, et soumis à l'action de l'étincelle électrique, il s'unit à ce gaz et donne du deutoxyde d'azote; les composés organiques azotés, décomposés par la chaleur sous l'influence du potassium, donnent naissance à du cyanure de potassium; sous l'influence de la potasse hydratée, ils donnent de l'ammoniaque.

On dose ordinairement ce gaz libre par les volumes. L'azote en combinaison est principalement dosé à l'état d'ammoniaque. (V. *Analyse organique.*)

SOUFRE.—Solide et jaune, tantôt soluble dans le sulfure de carbone, tantôt insoluble; caractérisé par sa combustion qui donne naissance à l'acide sulfureux dont l'odeur est suffocante et irri-

tante. A l'état de sulfure, il est caractérisé par l'odeur de l'hydrogène sulfuré qui se forme lorsqu'on fait réagir un acide sur le sulfure, et la propriété qu'a cet acide de précipiter les sels de plomb en noir; à l'état de sulfate, on le reconnaît au précipité blanc, insoluble dans l'eau et les acides qu'il forme au contact des sels de baryte.

On dose ordinairement le soufre à l'état de sulfate de baryte en précipitant un sulfate soluble par un sel de baryte soluble, en présence de l'acide hydrochlorique et dans des liqueurs étendues.

CHLORE.—Gaz jaune verdâtre reconnaissable à sa couleur, soluble dans l'eau, désinfectant, décolorant, convertit l'acide sulfureux en acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique est un gaz incolore très-soluble dans l'eau. Sa dissolution concentrée répand à l'air des fumées qui augmentent en présence du gaz ammoniac. Le chlore, dans les chlorures, est caractérisé par le précipité blanc, insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites qu'il forme avec les sels d'argent.

Le chlore libre est dosé par l'intensité de son pouvoir oxydant (V. *Essais par les volumes. Chlorométrie*); à quelleque combinaison minérale qu'il appartienne, il peut être dosé à l'état de chlorure d'argent. C'est à cet état qu'on l'amène pour les dosages volumétriques. (V. *Essais par les volumes. Essai des matières d'or et d'argent.*)

BROME.—Liquide rouge-brun, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther ou le chloroforme qui le séparent de sa dissolution aqueuse. Cette propriété sert à le faire reconnaître : s'il est à l'état de combinaison (brômure), on le met en liberté par l'action du chlore employé avec ménagement. Il forme avec l'argent un composé blanc, insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'ammoniaque. On le distingue du chlore parce que ce précipité traité par la potasse et le sucre donne après réduction de l'argent un sel de potasse qui, évaporé à sec, calciné et repris par l'eau et une goutte de chlore, fournit du brôme libre, soluble dans l'éther et le chloroforme. On dose ordinairement le brôme à l'état de brômure d'argent.

IODE. — Solide, brun-noir, d'un aspect métallique; tache la peau en jaune. Son odeur est caractéristique ; lorsqu'on le chauffe, il répand des vapeurs violettes. Il est soluble dans le chloroforme qu'il colore en violet; en combinaison à l'état d'iodure, il est déplacé par le chlore employé avec ménagement. Lorsqu'il est ainsi mis en liberté, si on le met en contact avec

de l'amidon, celui-ci se colore en bleu, ce qui est caractéristique.

Les iodates alcalins sont, par la calcination, amenés à l'état d'iodures.

On dose l'iode à l'état d'iodure d'argent, insoluble dans l'eau, les acides et l'ammoniaque.

Exemple. Analyse d'un mélange de chlorure, brômure, iodure.

La dissolution renfermant un iodure, un brômure et un chlorure alcalins, est traitée par l'acide hypoazotique, exempt d'acide azotique, et agitée avec le chloroforme qui enlève l'iode en dissolution. Le liquide privé d'iode est traité par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique qui met le brôme en liberté. On enlève celui-ci par le chloroforme; le chlore qui reste est précipité à l'état de chlorure d'argent.

Les dissolutions chloroformiques d'*iode* et de *brôme* peuvent être titrées par la méthode des volumes au moyen d'un sel ferreux et de permanganate de potasse. (Ce procédé de dosage des trois sels n'est pas le plus exact, mais il est le plus pratique.)

FLUOR.—On reconnaît l'acide fluorhydrique à la propriété qu'il a de dépolir une lame de cristal de roche [1].

L'évaluation quantitative se fait par la précipitation à l'état de fluorure de calcium.

CYANOGÈNE.—Corps composé, jouant le rôle de corps simple (carbure d'azote). On n'a guère occasion de reconnaître que l'acide cyanhydrique ou les cyanures. Le cyanure de potassium, par l'addition du protochlorure de fer acidulé par l'acide chlorhydrique, donne du bleu de Prusse; tous les cyanures, à l'exception de celui de mercure, précipitent le nitrate d'argent. Le précipité ainsi formé est insoluble dans l'acide azotique. On dose le cyanogène à l'état de sel d'argent; on peut le déterminer quantitativement par la méthode des volumes, en mettant à profit les propriétés qu'il a de décolorer le bleu céleste. (V. *Essais par les volumes.*)

On peut l'isoler des matières organiques à l'état d'iodure de cyanogène, composé très-volatil, dans lequel l'iode peut être facilement caractérisé de même que le cyanogène.

SÉLÉNIUM. Est caractérisé par l'odeur qu'il répand en brûlant.

PHOSPHORE. On reconnaît le phosphore, quel que soit l'état qu'il affecte, en calcinant la substance phosphorée avec un excès de

[1] Le verre pourrait être employé mais non sans danger d'erreur, car certains verres sont dépolis par l'acide sulfurique.

potassium dans un petit tube en verre. Sur le résidu de la calcination, on projette l'haleine humide. On obtient ainsi par la décomposition de l'eau une production d'hydrogène phosphoré, reconnaissable à son odeur alliacée.

Le phosphore se dose à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le phosphore libre peut être dissous par le sulfure de carbone. Une matière organique (dans un cas d'empoisonnement, par exemple), qui renferme du phosphore libre, mise à bouillir avec de l'eau, donne à la distillation de l'eau *lumineuse à l'air* par la présence du phosphore entraîné. Si ce métalloïde était abondant, on pourrait en retrouver dans l'eau distillée de petits globules.

ARSENIC. Noir, d'un aspect métallique; jeté sur un charbon ardent répand une odeur alliacée caractéristique. L'acide arsénieux qui est blanc possède le même caractère. Lorsqu'on introduit un composé soluble de l'arsenic dans un appareil producteur de l'hydrogène, il donne naissance à de l'hydrogène arsénié. Ce gaz est combustible, et sa combustion incomplète donne *un dépôt noir d'arsenic*, soluble dans l'acide nitrique, et dont la solution est précipitable par le nitrate d'argent en rouge brique.

On dose l'arsenic à l'état de sel de sesquioxyde de fer. L'acide arsénieux peut être déterminé par le procédé chlorométrique renversé. (V. *Essais par les volumes.*)

Pour rechercher l'arsenic dans les cas d'empoisonnement on carbonise par l'acide sulfurique à une douce chaleur les organes tels que le foie; on évapore à sec l'urine en présence de l'acide sulfurique, etc. Le charbon sulfurique ainsi obtenu est repris par l'eau; la liqueur est introduite dans un appareil à hydrogène pur éprouvé.

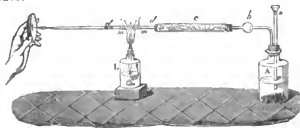


Fig. 143.—Appareil de Marsh.

A, appareil à hydrogène.
o, tube de sûreté.
c, tube dessiccateur.
dd, tube où se produit l'anneau.
L, lampe à alcool.

Le gaz lavé, séché, est au moment de son passage dans le tube étroit soumis à l'action décomposante de la chaleur. Un dépôt

noir se produit dans le tube, et s'attache aux parois (anneau arsénical). Le gaz, d'ailleurs, lorsqu'il s'enflamme laisse déposer sur une soucoupe refroidie placée sur la flamme une tache noire (tache arsénicale).

CARBONE.—Incolore et le plus souvent transparent à l'état de diamant; noir et amorphe à l'état de charbon. Le carbone ne peut être reconnu chimiquement qu'à l'état d'acide carbonique. Ce gaz, sans odeur, à saveur aigrelette, est soluble dans l'eau. Sa solution précipite l'eau de chaux; un excès de précipitant redissout le précipité.

Une matière carbonée, calcinée avec l'oxyde de cuivre, donne de l'acide carbonique qui précipite l'eau de chaux et sature la potasse. C'est toujours par l'augmentation de poids d'un tube renfermant de l'hydrate de potasse sec, c'est-à-dire par le poids du carbonate produit, que l'on détermine l'acide carbonique. On en déduit le carbone par le calcul.

On peut doser l'acide carbonique par différence en pesant, avant et après la réaction, un petit appareil dans lequel on décompose le carbonate par un acide minéral. Des tubes appropriés dessèchent le gaz carbonique au passage, et un courant d'air qu'on fait passer à travers l'appareil rétablit, pour la pesée, les circonstances initiales de l'opération.

BORE.—C'est à l'état d'acide borique que ce métalloïde est le plus répandu.

L'acide borique est caractérisé par la propriété de colorer en vert la flamme de l'alcool ou le dard produit par le chalumeau. L'eau en vapeur l'entraîne mécaniquement; l'eau surchauffée se charge d'une grande quantité d'acide borique qu'elle abandonne par le refroidissement à l'état de cristaux. C'est peut-être là le meilleur caractère de l'acide borique.

Cet acide se dose par différence.

SILICIUM.— C'est surtout à l'état de silice et de silicates alcalins que l'on rencontre le silicium. Les caractères physiques de la silice sont variables suivant l'état d'agrégation. La propriété chimique qui sert à la caractériser réside dans ce fait : que soluble dans les acides quand elle est hydratée, elle devient insoluble, lorsque, par l'application d'une chaleur, même modérée, on lui fait perdre son eau de combinaison. C'est sur cette propriété qu'est basé le dosage de la silice.

On effectue celui-ci de la manière suivante :

Si le silicate est insoluble, on le calcine préalablement avec du

carbonate de soude, du carbonate de baryte ou du carbonate de chaux. Le silicate très-basique qui résulte de ce traitement est repris par un acide qui dissout les bases, et dissout partiellement la silice; celle-ci prend alors l'aspect d'une gelée. L'évaporation et la dessiccation étant complètes, le résidu est porté à une température un peu plus élevée qu'il n'est nécessaire pour chasser l'eau. La silice devient insoluble; on traite alors le résidu par l'acide chlorhydrique qui dissout toutes les bases, et laisse la silice indissoute. Il ne faut plus que la laver, la sécher et la calciner pour en prendre le poids.

Souvent on attaque les silicates par l'acide chlorhydrique, puis l'essai se poursuit comme il vient d'être dit.

MÉTAUX.

POTASSIUM. — Ses sels sont précipités par une dissolution concentrée de chlorure de platine. Comme pour les sels d'ammoniaque, le précipité laisse après la calcination un résidu de platine, mais celui-ci est mêlé de chlorure de potassium; repris par l'eau, il donne une dissolution précipitable par le nitrate d'argent.

Le carbonate de potasse est déliquescent; il produit sur la main humectée une sensation de chaleur.

On dose la potasse à l'état de sel double platinique ou à l'état de sulfate. On peut encore, en l'amenant à l'état d'alun, obtenir un dosage approximatif. Des méthodes spéciales permettent d'évaluer rapidement la richesse alcaline d'un composé potassique. (V. *Essais par les volumes.*)

AMMONIUM. — Ce corps étant hypothétique, il est question de la reconnaissance non du *métal*, mais seulement de ses combinaisons. Le gaz ammoniac est caractérisé par son odeur, par la propriété de produire des fumées épaisses au contact de l'acide chlorhydrique, et par celle de ramener au bleu le papier rouge de tournesol.

On dose l'ammoniaque en l'unissant au chlorure de platine. On pèse le sel double obtenu, chlorure double d'ammonium et de platine (sel jaune peu soluble); ou bien on élimine l'ammoniaque par un alcali fixe, et on reçoit le gaz ammoniac dans une liqueur *acide titrée*. (V. *Analyse organique.*)

SODIUM.— Les sels de soude ne précipitent pas le chlorure de platine; ils sont précipités par l'antimoniate de potasse; ils colorent en jaune la flamme du chalumeau. Le carbonate de soude (sel de soude) ne produit pas sur la main la sensation de chaleur

du sel de potasse, à moins qu'il ne soit en partie caustique; il n'est pas déliquescent, et même s'effleurit à l'air.

On dose le sodium ou la soude par différence, ou directement par le poids de sulfate. On peut aussi doser la soude lorsqu'elle est à l'état alcalin en déterminant la quantité d'acide employé pour la saturer. (V. *Essais par les volumes.*)

Exemple. Analyse d'un mélange de sels sodique, potassique et ammonique.

Le chlorure de platine sépare le potassium et l'ammoniaque. Le précipité recueilli, calciné, donne un résidu renfermant du chlorure de potassium, dont on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent; on applique à ce chlore la quantité de platine qu'exige la formule du chlorure double de platine et de potassium. On a par le poids du platine excédant la proportion du sel double ammonique.

Si les trois bases sont unies à un même acide (sulfurique ou chlorhydrique), on dose cet acide, puis on soustrait de son poids les quantités nécessaires pour saturer les bases, potasse et ammoniaque. On a la quantité nécessaire à la saturation de la soude par différence.

CALCIUM.—La chaux est une base énergique, caractérisée par la propriété qu'elle possède de s'unir à l'eau (se déliter) en produisant de la chaleur. L'hydrate de chaux (chaux éteinte) est caractérisé par sa faible solubilité dans l'eau. L'acide carbonique trouble l'eau de chaux; employé en excès, il redissout le précipité, et l'abandonne sous l'action de la chaleur. La chaux est précipitée de ses combinaisons par le carbonate de soude, par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude.

On dose la chaux à l'état de carbonate; pour cela, le sel de chaux est précipité par l'oxalate d'ammoniaque en excès (si la chaux était à l'état de phosphate, il faudrait, au préalable, éliminer l'acide phosphorique au moyen d'un sel d'alumine en présence de l'acide acétique en excès). Le précipité d'oxalate de chaux recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné à une température modérée, se transforme en carbonate de chaux.

BARYUM.— La baryte existe comme la chaux à l'état anhydre; elle peut comme elle s'hydrater, s'éteindre.

Sa propriété principale est de former avec l'acide sulfurique un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans les acides, que le carbonate de soude transforme en carbonate de baryte, en même temps qu'il se produit du sulfate de soude.

On isole et on dose la baryte à l'état de sulfate.

STRONTIUM. — Caractérisé par la propriété que présentent ses sels (le nitrate principalement) de colorer en pourpre intense la flamme de l'alcool. On dose la strontiane à l'état de sulfate, mais moins exactement que la baryte, son sulfate étant un peu soluble. Une dissolution de sulfate de chaux précipite les sels de strontiane et ceux de baryte.

Une dissolution de sulfate de strontiane précipite les sels de baryte, mais ne précipite ni les sels de chaux ni les sels de strontiane.

On sépare la baryte de la strontiane par l'acide hydro-fluosilicique. Le sel de baryte est insoluble tandis que celui de strontiane est soluble; le chromate de baryte est également moins soluble que celui de strontiane.

MAGNÉSIUM. — L'oxalate d'ammoniaque ne précipite pas les sels de magnésie en présence des sels ammoniacaux; mais la magnésie est, dans ce cas, précipitable par le phosphate d'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce sel, presque insoluble dans l'eau, est lavé, séché, calciné; il se transforme alors en pyrophosphate de magnésie, $2MgO,PhO^5$, dont la composition est constante.

On sépare la chaux de la magnésie par l'oxalate d'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux.

ALUMINIUM. — Métal d'une extrême légèreté; l'eau bouillante l'attaque à peine, les alcalis le dissolvent avec effervescence. Son principal composé, l'alumine, est caractérisé par sa précipitation des sels aluminiques au moyen de l'addition d'ammoniaque; le précipité d'alumine ainsi obtenu est gélatineux; la chaleur le transforme en alumine anhydre. Les matières organiques s'opposent à la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque; elle n'est d'ailleurs complète que par l'addition du sulfhydrate.

Exemple. Pour analyser l'alun de potasse on le dissout, on précipite l'alumine par l'ammoniaque, on recueille, lave, sèche, calcine et pèse le précipité. Les eaux mères sont précipitées par le chlorure de baryum. On recueille, lave, sèche, calcine, et pèse le sulfate de baryte, les secondes eaux mères débarrassées par l'acide sulfurique de l'excès de baryte donnent, après évaporation, un résidu, qui, calciné et repris par l'eau, fournit une solution qui, précipitée par le chlorure de platine, donne du chlorure double de platine et de potassium.

MANGANÈSE. — Les sels de manganèse sont caractérisés par la propriété qu'ils possèdent de produire une magnifique couleur

violette lorsqu'on les calcine avec de l'acide phosphorique et qu'on ajoute au mélange de l'acide azotique. On les reconnaît aussi en les calcinant avec de la potasse et du chlorate de potasse; il se produit alors une masse fondue verte ou violette (caméléon) selon la quantité de potasse.

On dose le manganèse à l'état d'oxyde intermédiaire, Mn^3O^4, ou de sulfate. On le précipite par le carbonate de soude en l'absence de toute matière organique, on recueille, lave, sèche, calcine le précipité qui possède alors la formule Mn^3O^4. Le bioxyde de manganèse est dosé par un procédé spécial. (V. *Essais par les volumes.*)

FER. — Ce métal, lorsqu'il est en combinaison, se reconnaît principalement aux caractères suivants: si la dissolution est au maximum d'oxydation (et on peut toujours l'y amener par l'addition du chlore), elle est précipitable en jaune rougeâtre, ocreux, par l'addition de l'ammoniaque; le cyanoferrure de potassium y produit un précipité bleu; le cyanoferride ne la trouble pas. Si la dissolution est au minimum (et on peut toujours l'y ramener par l'action de l'acide sulfureux), elle est précipitable en blanc par le cyanoferrure de potassium; en bleu, par le cyanoferride. Ces caractères si sensibles et si excellents disparaissent lorsque le sel est tenu en dissolution dans un milieu alcalin par une matière organique, par exemple l'acide tartrique; il faut se tenir en garde contre cette circonstance.

On dose le fer le plus souvent à l'état de peroxyde que l'on pèse après calcination; on peut aussi l'évaluer par la quantité de corps oxygénants employés pour le faire passer du minimum au maximum d'oxydation. L'emploi du permanganate de potasse donne les meilleurs résultats. (V. *Essais par les volumes.*)

NICKEL ET COBALT. — Indépendamment des caractères tirés de l'emploi des carbonates, de l'hydrogène sulfuré et des sulfures, le nickel et le cobalt possèdent des propriétés toutes spéciales qui permettent de les distinguer de tous les autres corps. La potasse précipite le nickel en vert, le cobalt en bleu qui verdit à l'air.

On dose généralement, le nickel à l'état d'oxyde. Quant au cobalt, on le précipite par un réactif tout spécial, le nitrite de potasse, qui s'unit avec lui pour former un composé presque complétement insoluble; la séparation du nickel et du cobalt exige une précaution minutieuse et une grande habitude de l'analyse.

CHROME.—Ce métal est principalement caractérisé par les propriétés de l'acide chromique; si l'on calcine sur un verre de montre une matière chromée avec un mélange de potasse et de nitrate

de potasse, le mélange prend aussitôt une teinte jaune; il devient alors soluble et colore l'eau en jaune; par l'addition de l'acide azotique employé avec précaution, la couleur s'exalte par la mise en liberté de l'acide chromique isolé, ou au moins par la formation d'un chromate acide. Cette dissolution forme, avec les sels de plomb, un beau précipité jaune; avec les sels d'argent elle donne un précipité rouge. L'addition d'un corps réducteur quelconque, l'immersion d'une lame de zinc fait disparaître aussitôt la couleur jaune, le liquide se décolore ou devient vert suivant l'état de concentration. L'eau oxygénée transforme l'acide chromique en acide surchromique, la couleur jaune disparaît, une couleur bleue éphémère se produit.

ZINC ET CADMIUM.—Le zinc et le cadmium sont précipités de leur dissolution par l'ammoniaque; un excès de réactif dissout les deux précipités, mais la potasse redissout l'oxyde de zinc et ne dissout pas l'oxyde de cadmium.

Le cadmium est caractérisé par la couleur de son sulfure qui est jaune, tandis que celui de zinc est blanc.

Lorsqu'un oxyde de zinc cadmifère est soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sous l'influence d'une température inférieure au rouge sombre, le cadmium se réduit et se vaporise, tandis que l'oxyde de zinc reste irréductible. L'appareil dans lequel on exécute cet essai est le même que pour la recherche de l'arsenic; seulement le tube que l'on chauffe doit être plus gros parce qu'il doit recevoir le mélange des oxydes : l'anneau cadmique se produit dans la partie froide du tube.

On dose le zinc à l'état de sulfate ou à l'état d'oxyde. On peut aussi le précipiter par une liqueur titrée à l'état de sulfure. (V. *Essais par les volumes.*)

ÉTAIN ET ANTIMOINE.—C'est par la formation de l'acide stannique et de l'acide antimonieux que l'on distingue ces deux métaux. L'acide azotique, réagissant sur l'un et l'autre métal, produit une poudre blanche insoluble dans l'acide azotique.

Pour distinguer ces poudres l'une de l'autre, on les reprend par l'acide chlorhydrique qui les dissout toutes deux. Une lame d'étain est ensuite plongée dans la dissolution. Si l'on obtient un précipité métallique, le métal est de l'antimoine, sinon c'est de l'étain; une lame de zinc précipiterait les deux métaux.

L'antimoine est d'ailleurs caractérisé par la manière dont il s'oxyde. Lorsqu'on projette le métal fondu sur un papier, la goutte

en tombant se divise en milliers de gouttelettes qui brûlent au contact de l'air.

L'étain à l'état de protochlorure est un sel réducteur ; il forme avec les sels d'or le *pourpre de Cassius*.

CUIVRE.—La couleur bleue que prend la dissolution des sels de cuivre en présence d'un excès d'ammoniaque est le meilleur caractère de ce métal ; cette dissolution laisse précipiter le cuivre sur une lame de zinc. Les sels de cuivre sont également caractérisés par le précipité rouge-brun que produit le cyanoferrure de potassium dans une liqueur cuivrique neutre ou légèrement acide. On dose ordinairement le cuivre à l'état d'oxyde en le précipitant de sa dissolution par la potasse en excès à l'ébullition.

MERCURE.—Le chlorure de ce métal est peu soluble, le bichlorure est soluble dans l'eau et même dans l'alcool ; mais la meilleure des réactions pour reconnaître le mercure, la plus infaillible sans contredit est sa réduction à l'état métallique.

Le chlorure de mercure est soluble dans une liqueur acide ; si l'on ajoute à cette liqueur de l'acétate de soude et si l'on porte à l'ébullition, le dépôt qui se forme, recueilli sur un filtre, calciné dans un tube effilé, donne du mercure que l'on peut réunir dans la partie effilée du tube.

Un sel quelconque de mercure auquel on ajoute un peu de craie ou de potasse, soumis à l'action de la chaleur dans un tube effilé, donne ainsi une gouttelette de mercure.

ARGENT.—La propriété caractéristique de l'argent est la précipitation de son chlorure par l'acide chlorhydrique ou les chlorures. C'est au moyen de cette réaction que l'on dose ordinairement ce métal. Le chlorure d'argent jouit de la propriété de se déposer d'autant mieux que la liqueur dont il est précipité, et dans laquelle il est en partie suspendu, est plus vivement et plus longtemps agitée. La présence du mercure met obstacle à l'éclaircissement de la liqueur. Ce dosage à l'état de chlorure peut être fait avec des liqueurs titrées. (V. *Essais par les volumes*.)

OR.—L'or métallique est suffisamment caractérisé. Ses sels colorent la peau en pourpre, tandis que les sels d'argent la colorent en noir. L'or et l'argent sont caractérisés par voie sèche, par ce fait que résistant à l'oxydation et à l'action dissolvante de la litharge, ils ne sont pas absorbés par la coupelle. C'est sur cette double propriété qu'est basé l'essai des métaux précieux ; le départ de l'argent se fait au moyen de l'acide azotique qui n'attaque pas l'or, à moins qu'il ne soit mélangé avec l'acide chlorhydrique.

L'or est réduit par tous les corps oxydables; le sulfate ferreux et le chlorure antimonieux le précipitent à l'état métallique de sa dissolution.

PLATINE.—Sa résistance aux réactifs égale celle de l'or. Ses sels sont caractérisés par le précipité qu'ils donnent avec les sels potassiques et ammoniacaux. Le chlorure double de platine et d'ammoniaque qui se forme dans les liqueurs concentrées laisse, par calcination, un résidu de platine métallique pur.

ÉCUEILS DE L'ANALYSE.

La connaissance théorique des caractères précédents est loin de suffire; le chapitre des mécomptes en analyse est malheureusement très-considérable; nous allons essayer d'indiquer les principaux écueils.

Impuretés de la substance. — Rarement le chimiste doit essayer une substance pure, et le premier danger qu'il rencontre est de prendre pour la substance elle-même l'impureté qui l'accompagne. L'habitude seule peut prémunir contre ce danger.

Exemple. Supposons que nous ayons à reconnaître si un corps est du salpêtre : suivant la méthode d'élimination que nous avons indiquée, nous verserons dans la dissolution du nitrate de baryte, puis du nitrate d'argent, et il arrivera le plus souvent que l'un et l'autre réactif précipitera; si nous n'avons pas le soin d'évaluer, *de visu* l'importance du précipité, nous conclurons trop vite que nous avons affaire soit à l'acide sulfurique, soit à l'acide chlorhydrique, tandis que nous aurons rencontré simplement les impuretés ordinaires du salpêtre.

Impuretés des réactifs.—Les impuretés de l'eau ou des réactifs peuvent causer de semblables erreurs.

Exemple. Il est une question encore pendante et qui divise les chimistes, celle de la diffusion de l'iode.

Quelques personnes ont avancé que l'iode se trouve partout, en tous pays, dans l'air, dans toutes les eaux, dans les cendres de toutes les plantes, etc. Ce fait est vraisemblable *à priori*; il est bien certain que l'on ne saurait nier que l'air ne puisse, par exemple, contenir tous les corps gazeux ou volatils à l'état de dissolution et même tous les autres, comme poussière, à l'état de suspension; mais il est très-certain que bien souvent il est arrivé que l'iode qu'on a cru rencontrer (s'il n'a été une illusion) a été apporté par les réactifs employés à sa recherche. Ainsi qu'il a été dit dans les *Notions de chimie*, le nitrate de soude contient de l'iode; or, c'est

de ce sel que procède sans doute l'iode dont les réactifs peuvent être souillés, attendu que le nitrate de soude sert à préparer l'acide azotique dont on fait l'acide sulfurique, qui lui-même sert à l'extraction de l'acide chlorhydrique ; le nitrate de soude est de plus employé pour blanchir la potasse, etc.

Choix de l'échantillon. — Une cause non moins grave de mécomptes pour l'analyse réside dans la manière de choisir l'échantillon à analyser.

Qu'on ait affaire à une substance naturelle, ou à un produit de manufacture, il peut arriver que la matière dont on se propose de faire l'analyse ne soit pas homogène, et qu'on prenne, si l'on ne se tient sur ses gardes, une partie qui ne représente pas exactement le tout. Quel que soit l'échantillon sur lequel est appelée l'attention de l'analyste, il doit être *en entier* disposé pour l'analyse.

Division de la matière. — Si c'est un corps solide, on le pile en entier et on mêle entièrement la poudre afin que chacune des parties représente l'ensemble.

Il faut éviter de séparer les poudres au moyen du tamisage ou par voie de suspension dans l'eau (lévigation), attendu que si les constituants immédiats sont inégalement durs ou inégalement denses, ils peuvent ainsi donner des produits en poudre fine, entièrement différents des produits en morceaux. Toutefois, ces moyens contre lesquels nous mettons en garde, parce qu'ils séparent au lieu de diviser simplement, pourront être employés dans ce but, celui de séparer.

Exemple. Si pour soumettre à l'analyse le verre aventurine on le divisait par porphyrisation, et si on se bornait à employer les portions les plus fines, on laisserait, parmi les portions les plus grosses, celles qui sont précisément les plus denses, et parmi elles l'élément le plus important, le cuivre métallique auquel l'aventurine doit son apparence et ses propriétés caractéristiques. Mais aussi ce même procédé de lévigation, qu'il faut condamner comme procédé de division, serait merveilleusement adapté à la recherche même du cuivre dans l'aventurine.

Nous irions trop loin de notre but, si nous voulions relater toutes les causes d'erreur auxquelles est exposé l'analyste. L'exercice sur des composés connus en apprendra à l'observateur attentif plus que tous les principes écrits.

OPÉRATIONS DE L'ANALYSE QUANTITATIVE.

Quand on a reconnu la nature de la substance, ou, suivant le

cas, distingué les constituants d'un composé (analyse immédiate) ou ses éléments (analyse élémentaire), on est renseigné sur la qualité du corps; il ne reste plus qu'à rechercher le quantum de ces composés simples ou complexes; c'est le but de l'analyse quantitative dont nous allons à grands traits indiquer les principales conditions pratiques.

Pesée. — Le première opération de l'analyse quantitative est la *pesée*.

Dans les *Notions de physique* qui précèdent le lecteur trouvera d'utiles renseignements sur la balance. Nous nous bornerons à dire ici que l'analyste doit, autant que possible, recourir à la double pesée; se rappeler qu'un même corps pèse à chaud pratiquement moins qu'à froid parce qu'il détermine un courant d'air qui soulève le plateau sur lequel il est posé; enfin, que certaines substances hygrométriques, déliquescentes, efflorescentes, oxydables, volatiles doivent être pesées avec des précautions qui répondent aux dangers de gain ou de perte de poids inhérents à la nature de ces substances.

Dessiccation. — La dessiccation se fait, soit par exposition à l'air libre, à froid ou à chaud, soit par exposition à un courant d'air ou de gaz desséché, soit par exposition à l'action du vide sec; la dessiccation à l'air se fait ordinairement au moyen de l'étuve de Gay-Lussac, chambre chaude à double parois, entre lesquelles est renfermée de l'huile de pied de bœuf qui peut supporter un haut degré de chaleur; l'air se renouvelle peu à peu de lui-même soit par la porte qui ferme incomplètement, soit par une ouverture ménagée dans ce but. On peut hâter la dessiccation en produisant un courant d'air dans l'étuve.

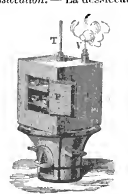


Fig. 144 — Étuve de Gay-Lussac.

E, chambre en cuivre | V, degagement des vapeurs du liquide echauffant.
P, porte.
T, thermomètre.

Pour la dessiccation dans un courant gazeux, on emploie généralement un petit appareil imaginé par M. de Liebig. C'est un tube en U qui plonge dans un bain de liquide chaud. Un courant d'air ou de gaz sec traverse ce tube et dépose l'humidité qu'il em-

porte en traversant un tube simple rempli d'une matière hygro-

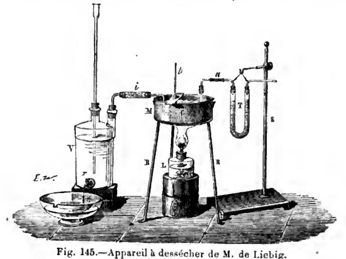


Fig. 145.—Appareil à dessécher de M. de Liebig.

C, tube en U.
M, marmite.
L, lampe à alcool.
V, aspirateur.
i, tube à dessécher.
T, id.
t, thermomètre.
B, S, supports.

métrique : ponce fine mouillée d'acide sulfurique concentré, ou chlorure de calcium en menus morceaux.

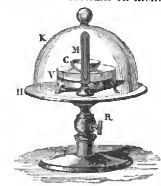


Fig. 146.—Dessiccation dans le vide.

C, capsule.
V, vase renfermant l'acide sulfurique.
K, cloche.
H, platine.
R, robinet interceptant la rentree de l'air.
M, manomètre.
P, support.

Pour dessécher dans le vide, la matière disposée dans une petite capsule est placée sous la cloche de la machine pneumatique en présence d'une jarre de verre contenant de l'acide sulfurique concentré; l'air est desséché par l'acide et, à mesure, il dessèche la substance.

On peut hâter la dessiccation par la chaleur, par exemple, en posant la capsule qui contient la matière sur une brique chaude.

Lorsque la matière, après plusieurs pesées séparees par une exposition nouvelle dans l'at-

mosphère de dessiccation, ne perd plus de son poids, on suppose la dessiccation achevée.

La température que peut donner l'huile de l'étuve est, dans certains cas, insuffisante pour opérer la dessiccation. Il faut alors avoir recours à une température plus élevée, que souvent, d'ailleurs, on emploie pour opérer des combustions, des grillages, etc.; la matière est exposée, dans une capsule de porcelaine ou de platine, soit au feu continu d'un fourneau de moufle, soit à l'action d'une lampe à alcool (lampe de Berzélius) ou d'une lampe à gaz,

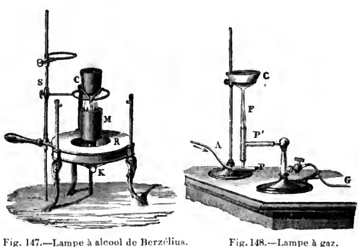


Fig. 147.—Lampe à alcool de Berzélius.

R, réservoir d'alcool.
K, cremaillère.
M, cheminee.
C, creuset.
S, support.

Fig. 148.—Lampe à gaz.

G, tube amenant le gaz d'éclairage.
A, tube amenant l'air d'un soufflet.
P,P', chalumeau.
F, flamme.
C, capsule.

soit, s'il est besoin d'une température élevée, au feu d'une lampe à essence avec double courant d'air, telle que par exemple la lampe-forge de M. Deville.

Quelquefois cette calcination devra se faire dans un gaz autre que l'air atmosphérique. La matière est alors placée dans une nacelle qu'on dispose dans un tube de porcelaine et, dans ces conditions, exposée à une température plus ou moins élevée, sous l'influence d'un gaz réducteur, comme l'hydrogène, ou oxydant, comme l'oxygène ou le chlore.

Ainsi, certains oxydes seront réduits par l'hydrogène, et de la

perte de poids que subiront ces oxydes ou du poids de l'eau produite, on déduira la proportion de l'oxygène. Dans la même

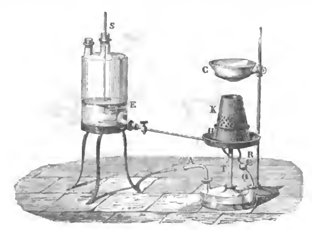


Fig. 149.—Lampe-forge de M. Sainte-Claire-Deville.

E, flacon à essence de terebenthine.
S. tube de sûreté.
A, arrivée de l'air d'un soufflet.
T, tube conduisant l'air à la cheminée K.
R, Q, appareil à recueillir l'essence non brûlée.
C, capsule.

circonstance, certains métaux volatils pourront être séparés de métaux fixes. C'est ainsi que le zinc sera séparé du cuivre; les métaux à chlorures volatils seront séparés d'autres à chlorures fixes, etc.

La présence de l'air peut toutefois être évitée d'une façon plus simple; c'est ainsi, par exemple, que l'on opère la séparation des éléments du laiton en chauffant cet alliage dans un creuset de terre brasqué (doublé de charbon); le zinc volatilisé se répand dans le charbon et finalement sort du creuset. Le cuivre seul reste intact; la constance dans la valeur de plusieurs pesées successives annonce que le résultat est définitif.

Attaque de la matière. — L'attaque ou la dissolution se fait par voie humide ou par voie sèche; ainsi que nous l'avons dit, la nature des vases à choisir est indiquée par la connaissance du corps qu'a donnée l'analyse qualitative. Disons seulement que le corps attaquant et le produit de l'attaque doivent être sans action sur le vase qui sert à l'opération.

Précipitation, filtration, lavage.— Les corps dissous sont souvent séparés par précipitation. Nous avons indiqué les conditions à

observer dans l'emploi des réactifs précipitants ; nous ajouterons

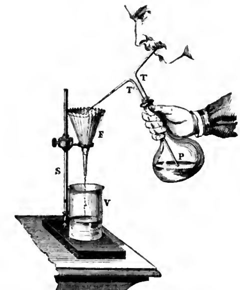


Fig 150.—Lavage des précipités.

P, pissette.
T, tube d'insufflation.
T', tube abducteur de l'eau.
F, filtre à plis.
V, vase à recueillir les eaux de lavage.
S, support.

seulement que le précipité est, autant que possible, lavé par décantation, puis recueilli sur un filtre avec ou sans plis, et lavé ensuite avec une pissette, à l'eau chaude si cela est possible.

Certains précipités sont tellement divisés que le filtre ne les retient pas. On n'obtient, dans ce cas, un liquide clair qu'à la condition de rejeter plusieurs fois sur le filtre le liquide qui a passé trouble, ou bien encore d'attendre, pour opérer la filtration, quelques heures pendant lesquelles la dissolution est maintenue à une douce température.

Dessiccation, combustion des filtres.—Lorsque le lavage est achevé, la matière doit être séchée et pesée. Le plus souvent, il est nécessaire de brûler le filtre dont le papier a dû être choisi assez pur pour que le poids de ses cendres ait peu d'influence sur le resultat obtenu. Pour brûler un filtre, on en détache le précipité qu'on dépose dans la capsule où doit s'achever la dessiccation et s'opérer la pesée ; puis on plie et replie le filtre sur lui-même de

manière à obtenir un petit rouleau de papier très-serré qu'on entoure avec un fil de platine, roulé en spirale, et assez long pour servir de support. Le filtre ainsi roulé est incinéré au-dessus de la capsule ; on y met le feu avec la flamme de la lampe, et par de petits mouvements d'oscillation de haut en bas, on entretient le courant d'air.

La combustion est complète lorsqu'il n'y a plus sur les cendres du filtre de petits points noirs de charbon.

Résultat. — La pesée se fait avec les précautions indiquées ; le résultat de l'analyse est bon si, après calcul et addition des divers éléments, on retrouve le poids de la matière employée.

Ce n'est pas à dire que ce résultat donne les éléments eux-mêmes en nature et isolés ; le plus souvent ils seront engagés dans des combinaisons, et quelquefois l'un ou plusieurs d'entre eux ne sont pas recueillis, mais dosés par voie indirecte, c'est-à-dire qu'on en déduit la quantité du poids d'un corps auquel ils ont donné naissance ; par exemple, du poids d'un précipité de chlorure d'argent, on peut déterminer le poids de la soude existant dans un savon. En effet, prenons un savon de soude. Nous en pesons un poids determiné que nous décomposons par l'acide chlorhydrique. Nous obtenons, après filtration, évaporation, dessiccation et calcination du résidu, toute la soude à l'état de chlorure de sodium. Ce résidu, dissous et précipité par le nitrate d'argent, donne du chlorure d'argent dont le poids représente le chlore du chlorure de sodium et, par déduction, le sodium de ce sel et la soude du savon.

Il arrivera même, dans des cas simples, qu'un corps sera évalué par différence. C'est ainsi que dans des analyses de matières organiques, composées d'hydrogène, de carbone et d'oxygène, on détermine l'hydrogène par le poids de l'eau dont on défalque l'oxygène, le carbone par le poids de l'acide carbonique dont on défalque l'oxygène ; tandis que l'oxygène lui-même est dosé par différence. Son poids est ce qui manque à la somme de l'hydrogène et du carbone obtenu pour représenter la matière employée.

Calcul. — Les résultats de l'analyse donnent le quantum de chacun des constituants de la substance sous le poids employé ou sous un poids quelconque, le poids 100 par exemple ; une simple règle de trois permet d'arriver à une forme plus comparable pour représenter les résultats, et qu'on appelle *composition en centièmes.* Toutefois cette relation de nombres n'indique rien de la constitu-

tion de la matière. Lorsque le chimiste veut exprimer les liens de parenté de la substance qu'il analyse avec les autres substances et lui assigner une place selon la nomenclature, il faut qu'il interroge sa constitution intime, le mode de groupement de ses éléments, et qu'il arrive à la représenter par une formule deduite de l'expérience au service de son raisonnement, *la formule rationnelle* ou raisonnée.

Telle est la vue d'ensemble de l'analyse chimique que notre cadre restreint nous permet de donner. Nous avons moins insisté sur la science en elle-même que nous n'allons le faire sur certains procédés particuliers à l'usage des praticiens, par cette raison qu'avec le texte et de la bonne volonté on peut toujours suivre un procédé déterminé de recherche qualitative ou de dosage d'une substance peu complexe; tandis que pour faire l'analyse d'une substauce indéterminée, il faut la pratique du laboratoire, et, avant tout, une connaissance sérieuse de la chimie générale, qu'on ne peut pas apprendre sans joindre à une étude approfondie dans les livres une longue pratique devant le fourneau.

CH. BARRESWIL.

CHAPITRE II.—ESSAIS AU CHALUMEAU.

CHALUMEAU, SA DESCRIPTION.

Le chalumeau, dans le principe, était simplement un tube creux, recourbé vers un bout et terminé par un orifice étroit; sous cette forme, il sert encore aujourd'hui à l'émailleur. Mais, depuis que les chimistes, et plus particulièrement les minéralogistes ont songé à l'utiliser, il a subi diverses modifications, et, tel qu'on l'applique généralement aujourd'hui aux essais scientifiques, il se compose (fig. 151) : 1° d'un tube conique droit *tt*, long de 23 à 25 centimètres, muni à sa base d'une embouchure, et s'adaptant, à frottement doux, par son sommet, à un cylindre creux *c*, de 12 à 15 millim. de diamètre; à ce cylindre qui forme coude s'ajuste un autre petit tube *ab*, beaucoup plus court que

le précédent, et également conique, de 7 à 8 centimètres seulement, terminé par un bec à lumière étroite *b*. Cette dernière pièce est en platine, métal capable de supporter les plus vives influences de la flamme, sans éprouver d'altération. Les autres parties de l'instrument sont ordinairement en laiton, l'embouchure est de corne ou d'ivoire.

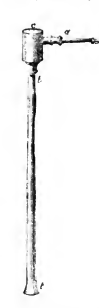


Fig. 151.—Chalumeau de Berzélius.

Manière d'opérer. — L'opérateur applique l'embouchure ou extrémité plus large du tube principal contre ses lèvres, et dirige l'autre extrémité ou bec sur la flamme d'un combustible. Par une contraction particulière des muscles de la bouche et des joues, il injecte abondamment de l'air dans la cavité intérieure de l'instrument, et cet air, poussé en colonne mince et condensée, arrive sur un point limité de la flamme, où il apporte une quantité d'oxygène considérable qui active la combustion, et détermine ainsi une température très-élevée (supérieure à 1400°). A cette température, un grand nombre de réactions se produisent. Toutefois (et notons de suite cette circonstance) les effets obtenus au chalumeau ne dépendent pas uniquement du degré élevé de chaleur : ils peuvent tenir aussi à d'autres conditions et particulièrement à la nature du *dard* de la flamme que nous allons examiner.

Nature de la flamme. — La colonne d'air qui a été chassée par l'orifice du bec, et dirigée sur la flamme du combustible, recourbe celle-ci horizontalement au point de rencontre ; c'est la portion ainsi projetée, qu'on appelle le *dard* (fig. 152). Elle se compose de trois parties ; à l'intérieur, un cône bleuâtre *a* dont la base part de l'extrémité du bec ; il représente le champ principal où l'oxygène apporté par l'ouverture du bec agit sur les gaz combustibles qui se dégagent de la mèche ; à son sommet le plus aigu existe le foyer de la plus haute température. Ce cône est enveloppé d'une flamme plus brillante, mince, blanchâtre (*flamme blanche*) *b*, qui

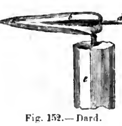


Fig. 152.— Dard.

se termine elle-même en pointe; elle renferme un excès de carbone et d'hydrogène à brûler. Exposées dans cette seconde partie du dard, un grand nombre de combinaisons oxygénées se réduisent; on lui donne aussi avec raison, le nom de *flamme de réduction*. Enfin le dard est environné extérieurement d'une zone pâle et rougeâtre (*flamme rouge*) *c*. Dans cette division, la combustion des corps hydrogénés et carbonés qu'avait fournis le combustible est achevée; mais, à la faveur de la température élevée qui s'est produite, l'oxygène de l'air ambiant peut agir sur les corps que l'on y expose et les oxyder; de là encore le nom de *flamme d'oxydation*. Les différences d'effet produit dans chacune des portions du dard sont donc bien tranchées; elles ont une importance capitale pour régler la nature de l'essai.

PRINCIPAUX GENRES D'ESSAIS AU CHALUMEAU.

Les résultats que l'on obtient au chalumeau peuvent se grouper sous les principaux chefs suivants :

Le minéral fond, ou bien se montre tout à fait réfractaire;

Fusible, il se transforme en verre ou en émail, avec des phénomènes divers et des produits caractérisés surtout par la couleur,

Chauffé dans la flamme blanche, il perd son oxygène, et fournit des métaux simples;

Dans la flamme rouge, au contraire, il se combine facilement avec l'oxygène en donnant naissance à des oxydes ou des acides;

Composé d'éléments volatils, il abandonne ceux-ci sous les influences diverses du dard, et les vapeurs en se dégageant, développent un ensemble de caractères dont les principaux sont l'odeur et la couleur du dépôt condensé sur le support;

Il communique au dard une teinte particulière;

Nous allons examiner en particulier chacun de ces résultats.

I. FUSION.—C'est par l'élévation de la température principalement, et très-peu par les influences diverses des différentes régions de la flamme, que le chalumeau agit dans ce premier genre d'opération.

Corps fusibles, infusibles.—Nous avons dit que la chaleur pro-

duite par le dard pouvait dépasser 1400 degrés ; à une température aussi élevée un grand nombre de substances sont fusibles; nous en citerons quelques exemples parmi les corps naturels : le feldspath, la tourmaline, la plupart des sulfures métalliques et des métaux natifs, etc. Divers minéraux, cependant, sont complétement infusibles; exemples : Le corindon, la topaze, le rubis, etc. De là, un premier et utile moyen pour distinguer entre eux les différents corps.

Fusion facile, difficile.—Ce genre de différence dans l'effet produit fournit un second caractère de détermination. Parmi les sulfures métalliques fusibles, quelques-uns (sulfure d'antimoine, sulfure de cuivre, sulfure d'argent) fondent avec la plus grande facilité au premier feu du dard, ou même à la simple flamme d'une bougie; les autres exigent une température plus ou moins élevée. Quelquefois même, les corps ne montrent des traces de transformation que sur les bords, tels sont : l'émeraude, le lapis-lazuli, etc. On peut ainsi, dans la série des substances fusibles, établir une échelle des facilités relatives de fusion, fournissant d'utiles caractères pour différencier les espèces.

Fusion directe, fusion avec les réactifs.—Comme nous le verrons par le tableau qui va suivre, un petit nombre seulement de substances minérales sont infusibles. Et encore, parmi ces dernières, bien peu, soumises au feu du chalumeau sous l'influence d'agents spéciaux, résistent à la fusion : le quartz, par exemple, complétement réfractaire par lui-même à la chaleur du dard ordinaire, fond rapidement au contact du *sel de soude* (carbonate de soude), s'empare de l'alcali, et se transforme en une perle vitreuse, transparente de silicate. Le *borax* (borate de soude) et *le sel de phosphore* (phosphate de soude et d'ammoniaque) agissent d'une manière non moins énergique sur d'autres minéraux ; et l'on peut dire qu'avec le choix de réactifs convenables, on peut faire subir à tous les corps l'effet de la fusion. La nature spéciale du fondant qui exerce une action fournit alors un caractère pour les distinguer entre eux. Mais lorsque le minéralogiste a recours aux réactifs pour déterminer la fusion, il a surtout en vue d'observer les phénomènes de transformation qui l'accompagnent, et de constater ainsi la nature des produits.

Phénomènes divers pendant la fusion.—La substance fond tranquillement ou avec agitation, avec ébullition vive ou simple tuméfaction; elle décrépite avant de fondre, se désagrége, ou se re-

tire fortement sur elle-même; elle dégage des gaz abondants, etc. Tous ces phénomènes varient à l'infini, mais ils se montrent constants pour la même espèce de corps, et par conséquent ils méritent de fixer l'attention.

Produits de la fusion.—Lorsque le minéral a été difficile à fondre, ses bords seulement se sont arrondis, ou bien il a simplement durci; dans quelques cas, il est devenu translucide au travers de sa masse, ou tout au moins sur ses arêtes; ce sont là autant de genres de produits fournis par la fusion. Si le minéral, au contraire, a montré une fusion facile, généralement il s'est transformé en boule: celle-ci est complétement transparente, ou seulement translucide, ou tout à fait opaque; elle est pleine ou celluleuse, rugueuse ou unie, terne ou brillante; elle est à l'état de verre ou d'émail; celle de quelques minéraux, du phospate de plomb, par exemple, se recouvre en refroidissant, de petites facettes cristallines; enfin, très-souvent, et surtout lorsqu'elle a été obtenue avec le secours des fondants, elle acquiret une certaine couleur qui varie suivant la nature du minéral, et n'est jamais semblable pour deux minéraux différents. Nous reviendrons plus tard avec détail sur ce dernier et important caractère.

Nous avons essayé de résumer dans un tableau les principales substances fusibles, ainsi que les phénomènes qui accompagnent la fusion, et les produits divers qu'elle fournit.

Un deuxième tableau comprend les principales substances infusibles.

TABLEAU I.—PRINCIPALES ESPÈCES MINÉRALES FUSIBLES.

	NOMS DES ESPÈCES.	CARACTÈRES DE LA FUSION.	CARACTÈRES DES PRODUITS DE LA FUSION.
Terres et sels, etc.	**Baryte sulfatée**..........	Fusion extrêmement difficile.	Transparent seulement sur les bords.
	Strontiane sulfatée......	— dans la flamme exterieure............	Boule d'un blanc laiteux.
	Chaux sulfatée (gypse et karstenite)............	— difficile..............	Email blanc sur les bords.
	Chaux phosphatée......	— très-difficile..........	Verre ou émail sur les bords.
	Spath fluor.	— a un bon feu.........	Perle opaque.
	Cryolithe	— extrêmement facile, même a la flamme d'une bougie.......	Perle qui devient opaque par le refroidissement.
	Sel gemme.............	— apres decrepitation...	Penetre à l'intérieur du charbon.

TABLEAU I.—PRINCIPALES ESPÈCES MINÉRALES FUSIBLES (*suite.*)

	NOMS DES ESPÈCES.	CARACTÈRES DE LA FUSION.	CARACTÈRES DES PRODUITS DE LA FUSION.
Métaux.	**Or, Argent, Cuivra, Far, Plomb,** natifs.	Fusion à un bon feu........	Regule de la couleur propre du metal.
	Antimoina, Arsanio, Bismuth, Tellure.........	— très-prompte; phenomenes divers......	Disparaissent en vapeurs; la boule d'antimoine fondne se couvre en se refroidissant, d'aiguilles cristallines.
	Far sulfuré (Pyrite).....	— dans la flamme intérieure.............	Grain noir inegal et cristallin a la surface ; cristallin, jaunâtre, ovec eclat metallique a l'interieur.
	Cobalt arsénioal.........	— avec dégagement de fumee et odeur de As..	Globule metallique blane.
	Niokel arsénical.........	*Idem*......	*Idem.*
	Zino carbonaté..........	— aureole jaune à chaud, blanche à froid.....	Email blanc, qui se dissipe à lo reduction.
	Antimoine sulfuré.......	— extrêmement facile, mèmo à la flamme d'une bougio.......	Se dissipo totalement en vapeurs.
	Arsenio snlfuré (jaune et rouge)................	— avec bouillonnement..	*Idem.*
	Mercura snlfuré (Cinabre).................	— très-facile...........	*Idem.*
	Plomb snlfuré (Galene)..	— après grillage........	Globule de plomb.
	— **carbonaté**........	— apros forte decrepitation, vive effervescence..............	Idem.
	— **phosphaté**	— lente................	L'email se recouvro do facettes cristallines.
	Cuivra sulfuré noir......	— très-facile, mèmo à la flamme d'une bougie	Globule au feu de reduction, avec soudo, après grillage.
	— **pyriteux**.........	— asses facile..........	Grain cassant, attirable à l'aimant,
	— **gris**..............	— avec vapeur de Sb, et quelquefois de AS..	Scorie noirâtre.
	— **oxydnlé**..........	— à un bon feu As......	Boulo noir à l'oxydation, regule à la réduction.
	Argant vitreux (sulfure).	— facile, avec boursouflement considerable..	Grain d'argent entouré de scories.
	— **rouga**....... ...	— facile, apres legere decrepitation, fumee de Sb ou de As....	Culot d'orgent, à l'oxydation.
	— **ohloruré**........	— très-facile............	Grain d'argent, à la rednction.
Silicates.	**Argilas**.................	— à des degres divers...	Produits très-varies.
	Grenats................	*Idem*............	*Idem.*
	Émarauda....	— très-difficile, à peine sensiblo	Le bord blanchit ou s'arrondit un peu.
	Faldspaths..............	— difficile, et seulement sur les bords.......	Bord vitreux, demi-trunsparent et blanc.
	Zéolithes	— à divers degres.......	Verres bulleux iocolores.
	Serpentine..............	— difficile............	Email, sur les parties minces.
	Amphibola..............	— assez facile..........	Resultats divers suivant les variotes de l'espece.
	Pyroxène...............	*Idem*.	*Idem.*
	Micas.	— pour la plupart.......	Produits divers.
	Tourmalina.............	— très-facile. boursouflement considoroble..	Boules vitreuses diverses.
	Lazulite.	— extrêmement difficile, apres boursouflement.	Le bord s'arrondit et devient vitreux.

TABLEAU II.—PRINCIPALES ESPÈCES MINÉRALES INFUSIBLES.

TERRES, SELS, etc.	MÉTAUX, etc.	SILICATES.
Diamant; se dépolit dans la flamme d'oxydation. **Graphite**; devient jaune ou brun après vive réduction. **Quartz hyalin.** **Arragonites**; vive decrépitation. **Spath d'Islande**; blanchit seulement et devient opaque. **Dolomie**; *Idem.* **Magnésie carbonatée**; *Id.* **Diaspore**; vive decrepitation. **Corindon (Télésie, Saphir**, etc.)	**Manganèse** (oxyes de): Hausmannite, Braunite, Pyrolusite, Acerdese, etc.; — la matière essayée acquiert une teinte rougeâtre par la reduction. **Fer oxydulé** (Aimant), — **sesquioxydé** (Oligiste. — **hydraté.** — **carbonaté.** — **sulfuré** (Pyrite). — **chromé.** — **titané**, etc. **Zinc sulfuré** (Blonde); auréole de zinc, par la flamme exterieure **Zinc silicaté**; se gonfle un peu et devient blanc laiteux. **Étain oxydé.** **Chrome oxydé**; devient presque blanc. **Molybdène sulfuré**; fumée et dépôt pulverulent. **Platine.**	**Disthène**; blanchit seulement par un feu très-ardent. **Kaolin** (lorsqu'il est pur). **Amphigène.** **Magnésite**; subit seulement un retrait considerable. **Péridot.** **Talcs** (la plupart). **Zircon**; quelques changements de couleur. **Topaze**; la topaze jaune, à une douce chaleur, devient rose pâle. **Cymophane**; le bord acquiert une apparence vitreuse, mais sans fondre reellement. **Spinelle** (Rubis, etc). **Turquoise**; devient brune à la flamme interieure; apparence vitreuse sur les bords; ceux-ci cependant ne sont pas arrondis.

Méthode pour opérer la fusion.—On enlève sur l'échantillon qu'il s'agit d'étudier une écaille très-mince, à bords tranchants, ou bien une parcelle terminée en pointe; on saisit la pièce entre les pincettes à bouts de platine, et on l'expose à l'action de la flamme. A l'aide d'une forte loupe, l'opérateur constate les résultats. Les substances infusibles ne subissent, comme nous l'avons vu, aucune transformation; celles de facile fusion se convertissent en boule; les matières qui fondent difficilement s'arrondissent seulement sur les bords ou sur la pointe. Dans ce dernier cas, et surtout si l'effet à produire ne doit attester que des traces très-équivoques de l'action ignée, il faut broyer le minéral, le petrir avec de l'eau, et l'étendre, sous forme de languette, sur le charbon, avec une pointe de canif; un nouveau coup de feu, et le plus ardent que l'on puisse produire, ne tarde pas à agir : la languette se courbe un peu, elle durcit, acquiert une demi-transparence, ou bien la fusion même se dessine plus ou moins nettement vers les extrémités.—Quant aux minéraux qui se sont montrés inattaquables directement, si l'on veut tenter leur fusibilité avec les fondants, on peut simplement en exposer une esquille sur le charbon, au contact du réactif choisi; mais il vaut mieux pulvériser d'abord la matière à essayer avec le

réactif lui-même, avant de soumettre le tout, intimement mêlé, à l'action du dard.

II. COLORATION DES FONDANTS PAR LES OXYDES MÉTALLIQUES. — Les boules vitreuses ou autres obtenues par une fusion directe fournissent déjà, dans quelques cas, des couleurs qui peuvent caractériser l'espèce; mais la teinte, dans ces sortes de produits immédiats, varie peu pour les différents corps et ne saurait guère, par conséquent, être utilisée comme moyen de distinction. Il n'en est pas de même de la perle qui résulte de la fusion de certains corps à l'aide de réactifs, et en particulier de celle produite par le *borax* et le *sel de phosphore* que nous avons déjà mentionnés.

Coloration du borax et du sel de phosphore. — Sous l'influence de ces deux agents, la plupart des minéraux deviennent fusibles; il en résulte des globules vitreux et limpides dont un grand nombre revêtent les couleurs les plus caractéristiques. Ces deux sels vitrifiables agissent par leur principe acide : l'acide borique du premier s'empare facilement d'un très-grand nombre d'oxydes pour former des borates à base multiple. Le sel de phosphore, chauffé et amené à l'état de perle, perd toute l'ammoniaque qu'il contenait ; il lui reste un excès d'acide phosphorique qui exerce son affinité sur la matière métallique avec non moins d'efficacité que l'acide borique. De la combinaison résulte une coloration déterminée,—bleue, par exemple, pour le cobalt,—vert émeraude pour le chrome,—améthyste par le manganèse, etc.

La couleur ne diffère pas sensiblement, pour un même oxyde, que l'on fasse usage du borax ou du sel de phosphore : seulement elle peut être plus tranchée et plus vive avec l'un ou l'autre de ces deux fondants, suivant les cas. Le sel de phosphore agit peut-être plus énergiquement que le borax sur la plupart des bases.

Mais la teinte est ordinairement toute différente avec le même sel, pour le même oxyde, dans les deux feux : elle est vert bouteille pour le fer à la réduction, et jaune foncé à l'oxydation; vert foncé pour le cuivre à ce dernier feu, et rouge brique à la flamme blanche, etc.

Le tableau que nous donnons plus loin indique les colorations diverses obtenues dans ces différentes conditions.

Mais d'autres réactifs que le borax et le sel de phosphore se colorent plus ou moins vivement en fondant avec les corps, et fournissent ainsi des moyens de distinction utiles. Nous citerons en particulier le sel de soude et l'azotate de cobalt.

Coloration par la soude.—C'est surtout avec les acides (contrairement aux sels précédents) et très-rarement avec les oxydes métalliques que la soude (carbonate de soude) forme des combinaisons fusibles ; la couleur, chez celles-ci, est quelquefois caractéristique. Mêlée à quelques millièmes de manganèse sur une lame de platine et exposée à l'oxydation, la soude, en fondant, acquiert une magnifique couleur turquoise ; avec le chrome, elle prend une couleur jaune opaque, etc.

Coloration par l'azotate de cobalt. — Certains oxydes terreux ou métalliques donnent, lorsqu'on les chauffe au chalumeau après les avoir imprégnés d'une solution de ce sel, des colorations remarquables ; ainsi la magnésie se colore en rose pâle (fleur de pêcher) ; l'alumine prend une teinte d'un très-beau bleu ; les oxydes de zinc, d'étain et d'antimoine acquièrent une couleur verte ou bleuâtre plus ou moins intense. L'effet produit sur la magnésie et l'alumine fournit un moyen éminemment utile pour constater promptement la présence de l'une ou l'autre de ces bases terreuses dans un grand nombre de composés naturels.

Manière d'opérer les colorations par les fondants. — Elle varie suivant la nature des corps à essayer, et plus encore suivant celle des réactifs.

Pour la coloration du borax ou du sel de phosphore, on peut employer trois procédés :

1° *Sur le charbon.*—Le fondant doit être d'abord chauffé sur ce support ; après divers mouvements de tuméfaction ou d'ébullition, qui sont dus, pour le borax, au dégagement de l'eau, et pour le sel de phosphore, à la mise en liberté de l'eau et de l'ammoniaque à la fois, le sel vitrifiable finit par prendre la forme d'une perle parfaitement ronde et transparente qui adhère par un point de sa périphérie au charbon. On présente alors à la perle la poussière à essayer, et l'on souffle de nouveau ; la couleur se manifeste. Si l'on prévoit que la coloration sera difficile à obtenir, si surtout elle exige une action réductrice, il convient de tenter l'expérience par ce premier procédé. Le charbon, en effet, est un désoxydant énergique, et favorise, par conséquent, la réaction. Il en sera ainsi pour la coloration rouge brique fournie par le cuivre, ou vert émeraude par le chrome, dans la flamme intérieure. Au contraire, les teintes à produire au feu d'oxydation se manifesteront plus facilement sur d'autres genres de supports et par les procédés suivants :

2° *Sur le fil de platine.* — Ce second mode est fort en usage,

comme le plus expéditif et le plus simple. Un fil de platine très-fin, de 0m,0006 environ de diamètre, de 6 à 7 centimètres de long, est recourbé en petit crochet à ses deux bouts; on le chauffe à l'un de ces bouts jusqu'au rouge, et on le plonge dans le fondant pulvérisé, auquel on a préalablement mêlé la poussière à essayer; une certaine quantité du mélange adhère immédiatement au crochet, que l'on soumet alors de nouveau à l'action du dard; la fusion a lieu, et bientôt la couleur apparaît. On peut répéter la même opération à l'autre extrémité du fil, en changeant de flamme, et l'on a ainsi un moyen d'obtenir les deux colorations, l'une d'oxydation et l'autre de réduction, sur le même appareil; ou bien, si l'on veut, on essaye, dans le même feu, la coloration par les deux sels différents.

3° *Sur la coupelle de Lebaillif.* — Ce support, ainsi appelé du nom de son inventeur, est une sorte de disque mince en porcelaine mate, à surface légèrement convexe, de 8 à 9 millimètres environ de diamètre, qui sert principalement de support dans le genre d'essai dont nous parlons. Voici la manière de l'employer: on la tient dans une position horizontale à l'extrémité de la pince de platine, ou mieux sur un charbon; sur sa face convexe, on dépose une petite quantité de la matière d'essai et un volume de fondant suffisant pour qu'il puisse, après fusion, recouvrir toute la surface du support. On projette ensuite sur ce mélange la flamme du chalumeau. L'insufflation doit être conduite d'abord avec beaucoup de précaution, pour que la poussière ne soit pas entraînée par le premier jet et que le fondant ne s'échappe pas hors du support. Le verre qui se forme bientôt recouvre en s'étalant la coupelle d'une mince couverte légèrement convexe. Par la continuation du feu, l'oxyde métallique se dissout, et la couleur se manifeste. Sur la coupelle de Lebaillif, le résultat de l'opération est souvent plus sensible que sur les autres supports : le fond blanc de la porcelaine fait ressortir la teinte du verre, d'ailleurs très-étalée; d'un autre côté, le produit est plus commode à conserver; l'opérateur qui veut tirer tout le parti de ce genre de produit a soin de préparer à l'avance des coupelles des différentes couleurs qu'il dispose sur un tableau portant en regard les noms des oxydes métalliques d'un côté, de l'autre ceux du fondant et la nature de feu employé; il possède ainsi un moyen permanent de comparaison qui lui sert avantageusement dans ses recherches ultérieures. Voici ce tableau :

COLORATION DES VERRES DE BORAX PAR LES MÉTAUX.

AU FEU D'OXYDATION.	AU FEU DE RÉDUCTION.	MÉTAUX.
Incolore....	Gris opaque....	TELLURE.
Incolore à froid, jaune à chaud.	*Id*....	ANTIMOINE.
Incolore....	*Id*....	BISMUTH.
Incolore à froid, rouge à chaud.	*Id*....	NICKEL.
Incolore....	Violet un peu bleuâtre...	TITANE.
Incolore à froid, jaune à chaud.	Incolore; globules métalliques....	PLOMB.
Incolore....	Brun, jaune à chaud.....	TUNGSTÈNE.
Incoloro....	Brun....	MOLYBDÈNE.
Incolore à froid, rouge à chaud, puis jaune....	Incolore....	CÉRIUM.
Blanc de lait, opalin....	Grisâtre....	ARGENT.
Jaune....	Vert sale....	URANE.
Jaune sombre, rouge à chaud..	Vert bouteille....	FER.
Vert jaunâtre....	Vert émeraude....	CHROME.
Vert, bleu-céleste par faible quantité....	Rouge-brun....	CUIVRE.
Violet améthyste....	Incolore....	MANGANÈSE.
Bleu....	Bleu....	COBALT.

COLORATION DES VERRES DE SEL DE PHOPHORE PAR LES MÉTAUX.

AU FEU D'OXYDATION.	AU FEU DE RÉDUCTION.	MÉTAUX.
Incolore....	Gris....	TELLURE.
Id....	Incolore, rouge s'il contient du fer....	ANTIMOINE.
Incolore à froid, jaune à chaud.	Gris....	BISMUTH.
Incolore....	*Id*....	NICKEL.
Id....	Violet, rouge s'il contient du fer....	TITANE.
Id....	Incolore....	PLOMB.
Id....	Bleu, rouge s'il contient du fer....	TUNGSTÈNE.
Id....	Vert....	MOLYBDÈNE.
Verdâtre, rouge à chaud....	Incolore....	CÉRIUM.
Jaunâtre opalin....	Grisâtre....	ARGENT.
Jaune verdâtre....	Vert....	URANE.
Jaune sombre; rouge à chaud.	Vert bouteille....	FER.
Vert-jaunâtre....	Vert émeraude....	CHROME.
Vert, bleu-céleste par faible quantité....	Brun rougeâtre....	CUIVRE.
Améthyste....	Incolore....	MANGANÈSE.
Bleu....	Bleu....	COBALT.

Les métaux non compris dans la troisième colonne ne donnent pas de couleur aux verres par leurs oxydes, ce sont : le Potassium, Sodium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnésium, Aluminium, Glucinium, Yttrium, Zirconium, Tantalium Cadmium, Zinc, Etain, Thorium, Silicium, Or, Mercure.

Pour obtenir la coloration de la soude par le manganèse ou par le chrome, il faut étendre sur une feuille de platine une petite quantité de la matière d'essai préalablement pulvérisée et mélangée avec le fondant ; on souffle ensuite en dirigeant le dard sous la face inférieure de la lame, au point où se trouve le mélange.

Enfin, pour chauffer une substance avec l'azotate de cobalt, la meilleure manière de procéder est la suivante : réduire le minéral en poudre fine, l'humecter d'une solution d'azotate jusqu'à consistance de bouillie, étendre celle-ci avec la pointe d'un canif sur le charbon, soumettre ce mélange au feu le plus vif de la flamme de réduction, enfin le maintenir longtemps à cet état. Le premier coup de feu détermine une teinte noire ; ce n'est qu'après l'incandescence la plus vive que la réaction caractéristique se manifeste.

III. RÉDUCTION. — La réduction d'un métal est l'opération par laquelle un composé renfermant celui-ci abandonne tout ou partie des autres éléments qui le constituaient, de manière à être ramené, réduit à l'état de métal simple ou du moins de composé plus riche en métal. Ainsi lorsqu'on transforme un bioxyde en protoxyde, un oxyde, un sulfure en métal, ces composés divers sont *réduits*.

Réduction des corps oxygénés. — Nous avons vu précédemment, en examinant la nature des diverses parties du dard, que, dans la flamme blanche, un grand nombre de corps combinés à l'oxygène abandonnaient ce principe, en totalité ou en partie. Le sesquioxyde de fer, par exemple (oligiste des minéralogistes), traité dans cette partie du dard, perd promptement une certaine quantité de son oxygène pour passer à l'état d'oxydule attirable au barreau aimanté ; l'oxyde de cuivre se transforme en métal simple ; la céruse fournit facilement un globule de plomb. — Il est aisé de comprendre combien doit être utile une pareille réaction.

Réactifs pour la réduction. — Quelques-unes des combinaisons oxygénées peuvent être directement réduites dans la portion blanche du dard, par l'excès de carbone et d'hydrogène qui s'y trouvent, et sans le secours d'aucun réactif ; tels sont les oxydes de plomb, de cuivre que nous avons déjà cités ; mais, pour la plupart d'entre elles, il faut aider le dégagement de l'oxygène par des moyens spéciaux ; il en est ainsi pour l'oxyde d'étain naturel.

Deux agents principaux sont employés pour favoriser la réduction : le *sel de soude*, que nous avons déjà cité pour la fusion, et le *cyanure de potassium*. Le sel de soude favorise la réduction par sa

fusion très-facile qui entraîne celle du corps lui-même soumis à son action, et détermine, par conséquent, dans ce dernier un éloignement des particules qui rend plus libre le dégagement de l'oxygène. Le cyanure de potassium plus énergique que le réactif précédent, agit aussi comme fondant, mais de plus, il opère par réaction chimique, en s'emparant de l'oxygène pour se transformer en carbonate de potasse.

Du reste, quel que soit celui des deux réactifs précédents que l'on emploie, le choix exclusif du charbon comme support est nécessaire ; c'est lui, en effet, qui opère la plus grande partie de la réduction en absorbant l'oxygène du composé pour se transformer en oxyde de carbone et en acide carbonique.

Opération de la réduction. — Pour opérer la réduction, il est nécessaire de faire un emploi raisonné des diverses parties du dard. Après que l'on a, comme d'habitude, broyé finement la substance à essayer, seule ou avec le carbonate de soude, on l'expose sur le charbon, à un jet continu, *en la recouvrant en totalité de la flamme blanche;* s'il doit y avoir réduction complète, on le reconnaît par la production d'un globule métallique ; une fois celui-ci obtenu, il s'agit d'en préciser la véritable nature : on examine en particulier sa couleur et ses autres caractères extérieurs ; une faible croûte de matière étrangère ou de portion irréductible l'enveloppe ordinairement à sa surface, et masque ses propriétés. Il faut alors le détacher du charbon, et l'étendre sur l'enclume à l'aide du marteau ; son enveloppe superficielle qui se détache, son degré de malléabilité, sa couleur propre qui apparaît vers les bords, font bientôt reconnaître le genre particulier auquel il appartient.

Cependant, tous les oxydes métalliques traités au feu de réduction, même avec le secours des réactifs, ne cèdent pas entièrement leur oxygène, et ne sont pas ramenés à l'état de métaux simples ; le sesquioxyde de fer, comme nous l'avons vu, ne subit qu'une réduction partielle : il devient oxydule. Mais encore à cet état, on pourra reconnaître le métal par un caractère certain ; sa poussière noire, restée sur le charbon, sera fortement attirable au barreau aimanté.

Réduction des composés non oxygénés. — Ce second cas de réduction est fourni plus spécialement par un certain nombre de corps binaires de la classe des haloïdes (sulfures, arséniures, antimoniures, etc.) ; il est évident que dans ce cas l'opération ne saurait suivre les mêmes phases que lorsqu'il s'agit de la réduction d'un

corps oxygéné. On la fait d'ordinaire précéder d'un traitement particulier qu'on appelle le *grillage*, et dont le but est d'enlever les principes volatils.

Grillage.—Supposons qu'il s'agisse d'un sulfure ; on étend sous forme de couche mince sur le charbon la matière préalablement réduite en poudre fine; on dirige à sa surface la flamme extérieure, en évitant, surtout au commencement, d'élever trop la température ; il ne faut pas que celle-ci, pendant quelque temps, dépasse le rouge sombre. Ce traitement a pour effet d'éliminer le soufre, et, dans la plupart des cas, d'oxyder le métal.

Après le grillage, commence une seconde phase de l'opération de réduction, qui consiste à séparer l'oxygène de l'oxyde métallique nouvellement formé; pour cela, on porte la matière au feu le plus vif de la flamme blanche, et l'on peut au besoin favoriser la réaction par l'action de la soude.

IV. OXYDATION. — Soumis à la flamme extérieure, certains corps, s'emparent vivement de l'oxygène, pour donner naissance à des oxydes ou à des acides; l'étain métallique est dans ce cas ; il en est de même aussi pour divers autres métaux.

Le caractère de l'oxydation d'un corps au chalumeau ne possède pas, par lui seul, une grande valeur; mais il peut devenir très-utile lorsqu'il est associé à d'autres caractères. Voici quelques cas où le chimiste trouve avantage à le développer.

Certains métaux, à l'état simple, offrent entre eux des analogies de couleur, d'éclat, ou d'autres caractères extérieurs; si on les combine à l'oxygène, on leur imprime des traits nouveaux qui diffèrent suivant les espèces.

Ainsi le plomb, l'étain, l'antimoine, se ressemblent à l'état de globule ; mais en s'emparant de l'oxygène, ils fournissent bientôt des composés qui n'offrent plus entre eux aucune analogie extérieure.

L'oxydation peut être avantageuse aussi dans quelques cas particuliers de coloration des verres par les oxydes métalliques : nous savons que la teinte n'est pas toujours la même aux deux feux, et pour constater convenablement la nature d'un métal, il est nécessaire souvent de tenir compte à la fois des deux résultats. Enfin l'oxydation est un agent puissant dans la *coupellation*, opération qui consiste à séparer d'un métal non oxydable d'autres métaux susceptibles de se combiner facilement à l'oxygène. La variété de galène (sulfure de plomb), dite *argentifère*, offre une application de ce genre.

Méthode pour opérer l'oxydation. — Elle diffère suivant les trois

cas principaux que nous venons de poser. Pour le premier cas, elle est très-simple : exposer le minéral à l'état divisé, sur le support, dans la flamme extérieure ; l'oxydation ne tarde pas à se produire avec ses caractères distinctifs ; seulement, si l'on soupçonne que le phénomène ne doit se manifester qu'avec une certaine hésitation due au peu d'affinité de l'oxygène pour le corps à brûler, il faut choisir un autre support que le charbon ; de plus, il faut éviter d'élever trop la température ; on doit tenir la pièce d'essai à une certaine distance de la flamme ; plus on l'éloigne, et mieux l'oxydation s'opère, pourvu toutefois que la chaleur soit soutenue à un degré convenable.

L'oxydation appliquée à la coloration des matières vitrifiables, ne comporte aucune condition particulière d'opération ; seulement, dans quelques cas, la couleur ne se produit pas facilement, à cause de la lenteur d'action de l'oxygène ; et, pour la déterminer plus promptement, on a recours à un oxydant énergique, le salpêtre qui, introduit dans la perle, y produit immédiatement l'effet désiré.

Enfin le procédé de la coupellation mérite ici quelques détails. Supposons qu'il s'agisse, et c'est le cas le plus ordinaire, de coupeller la galène argentifère : on commence par chasser le soufre par le grillage ; de cette première opération il résulte un globule de plomb métallique. Ce globule est porté sur une coupelle de cendre d'os convenablement préparée et chauffé dans la flamme extérieure ; le plomb s'oxyde, et le composé oxygéné, à mesure qu'il se forme, passe à travers le support ; il ne reste plus, au bout de dix minutes d'insufflation sur celui-ci, qu'un petit globule du métal précieux.

V. VOLATILISATION. — Sous l'influence de la chaleur, un grand nombre de corps se volatilisent ; ce fait, par lui-même, fournit déjà un excellent caractère, mais il acquiert une utilité plus grande, si l'on tient compte des conditions dans lesquelles s'est opérée la volatilisation, et, bien plus, des résultats qu'elle a produits. Parmi ces résultats, citons principalement l'odeur du corps qui se dégage, la couleur de sa fumée, les différentes qualités du dépôt qu'il laisse sur le support, etc. : odeur d'ail pour l'arsenic, de raifort pour le sélénium, d'acide sulfureux pour les sulfures métalliques, etc. ; couleur blanche de la fumée d'oxyde d'antimoine, rouge des vapeurs de brôme, violette de celles d'iode, etc. ; dépôt cristallin de l'arsenic, amorphe de l'antimoine, en gouttelettes du mercure, etc. Nous expliquerons plus loin avec détail les caractères

du dépôt particulier formé sur le charbon sous le titre d'*auréoles*.

Méthode pour opérer la volatilisation.—Il existe plusieurs procédés : si le corps est volatil par lui-même sans qu'il ait besoin de se combiner à l'oxygène pour se dégager à l'état de gaz, s'il s'agit, par exemple, d'arsenic, de mercure, etc., on l'introduit dans un tube fermé par un bout, que l'on expose ensuite sur la flamme de la lampe à alcool, ou que l'on soumet au chalumeau ; la longueur du tube, qui peut être de 8 à 9 centimètres, permet à une partie des vapeurs de se condenser contre la paroi intérieure, et de révéler ainsi leur nature au moyen de la couleur et d'autres caractères ; d'un autre côté, par l'espace restreint de l'ouverture du tube, d'où s'échappe l'autre partie des vapeurs, l'odeur, s'il doit s'en manifester, est facile à saisir. Le tube fermé par un bout sert aussi dans les essais où l'on se propose de déterminer à l'aide des réactifs la nature du corps volatil par la couleur de sa fumée ; il en est ainsi dans l'épreuve des iodures et des brômures par le bisulfate de potasse. Si le corps n'est volatil qu'en se combinant avec l'oxygène, il faut, au lieu de la forme précédente, employer un tube ouvert par les deux bouts ; le courant d'air qui s'établira dans son intérieur, lors de l'insufflation, favorisera naturellement la combinaison de la matière d'essai avec le corps comburant. Ce tube mesure 8 à 10 centimètres de long ; on le recourbe, vers l'un de ses bouts, sur une longueur de 2 à 3 centimètres, et c'est dans cette portion recourbée que l'on soumet le minéral à l'action du dard. Les phénomènes se développent ici comme précédemment. Enfin, on peut essayer la volatilisation à l'air libre, sur le charbon, pour obtenir l'auréole ; nous allons décrire à part ce mode particulier d'opération et ses importants résultats.

VI. AURÉOLES SUR LE CHARBON.— *Nature de l'auréole.*— Lorsque la matière d'essai contient des principes volatils, ceux-ci, en se dégageant sous l'influence du dard, fournissent des résultats variés très-caractéristiques ; parmi ces derniers, nous avons mentionné surtout l'odeur du gaz mis en liberté, la couleur de la fumée dans l'air, celle des vapeurs condensées contre les parois du tube, etc. Nous ajouterons ici l'*auréole sur le charbon*, c'est-à-dire le dépôt qui reste après l'essai sur ce support autour du point où le corps a subi l'action du feu ; ce phénomène ne le cède en rien aux précédents.

Caractères de l'auréole.—Ils sont différents suivant la nature du corps qui a passé à l'état de gaz ou de vapeurs : le dépôt est plus ou moins abondant, et la zone circulaire qui accuse sa présence

sur le support mesure des diamètres différents; sa distance, au point d'essai, est variable, et sa forme peut l'être aussi; sa couleur change suivant les corps, et suivant la flamme dans laquelle on a opéré; elle est modifiée sous l'influence de certains réactifs, etc. Le tableau suivant indique les cas dans lesquels l'auréole fournit les plus utiles indications.

AURÉOLE SUR LE CHARBON.

COULEUR.	CARACTÈRES DIVERS.	CORPS.
Blanche lorsqu'elle est en couche épaisse; *grisâtre* dans le cas contraire......	Très-éloignée du point d'essai; se dissipe aux deux feux............	ARSENIC (acide arsénieux.)
Blanche lorsqu'elle est très-épaisse; *bleuâtre* sur les bords....................	Moins éloignée que celle d'arsenic; colore le dard, à la réduction, en bleu-vert très-pâle..........	ANTIMOINE (oxyde d').
Blanche lorsqu'elle est épaisse; *bleuâtre* sur les bords (analogue à celle d'antimoine)..................	Colore le dard en vert-bleu clair à la réduction......	TELLURE (oxyde de).
Gris d'acier avec éclat métalloïde et teinte violacée ou bleuâtre suivant l'épaisseur du dépôt............	Colore le dard en bleu vif à la réduction..........	SÉLÉNIUM (à l'état métallique).
Jaune faible, un peu phosphorescente à chaud; *blanche* à froid; *vert bleuâtre* par azotate de cobalt..........	Tout près de la pièce d'essai.................	ÉTAIN (oxyde d').
Jaune citron à chaud, et très-phosphorescent; *blanc* à froid; *vert foncé* par azotate de cobalt à l'oxydation....	Très-rapprochée du point d'essai, non volatile à l'oxydation	ZINC (*id.*)
Jaune-orangé foncé à chaud; *jaune-citron* à froid; *bleuâtre* si le dépôt est très-mince.	Rapprochée comme celle du bismuth; volatile aux deux flammes..........	PLOMB (*id.*)
Jaune-orangé foncé à chaud; *jaune citron* à froid; *bleuâtre* lorsqu'elle est en couche légère..................	Plus rapprochée que celles d'antimoine et d'arsenic; se déplace aux deux feux....................	BISMUTH (*id.*)
Jaune-orangé très-foncé, et passant par des nuances successives au jaune-serin vers les bords...........	Rapprochée comme celle du bismuth; volatile aux deux flammes..........	CADMIUM (*id.*)

VII. COLORATION DU DARD.—Ce caractère, comme le précédent, c'est-à-dire celui de l'auréole, se lie intimement à la volatilisation. Il n'appartient qu'à un petit nombre de corps, ce qui le rend d'autant plus caractéristique. Quelques minéraux le produisent directement, mais ordinairement il demande le concours de réactifs. Le tableau ci-contre indique les différents genres de coloration.

COLORATIONS DU DARD.

COULEUR DU DARD.	RÉACTIFS ET PROCÉDÉS pour DÉTERMINER LA COULEUR.	CORPS COLORANTS.
Bleu bordé de vert ...	....	CHLORURE DE CUIVRE.
Bleu bordé de pourpre.	Dissolution préalable dans la perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre.....	CHLORURES : de sodium, d'argent, etc.
Bleu, pourpre et vert.	*Idem*..........	BROMURES ; d'argent, etc.
Vert émeraude.	*Idem*..........	IODURES : d'argent, etc.
Id., *un peu plus foncé*.	....	CUIVRE et ses sels dont l'acide ne colore pas la flamme par lui-même : carbonates, sulfures, etc.
Vert bleuâtre........	Humectés d'acide sulfurique..	PHOSPHATES : de chaux, d'alumine, etc.
Vert clair très-vif....	....	TELLURURES : d'or, d'argent, etc.
Vert jaunâtre.......	Avec bisulfate de potasse et spath-fluor.........	ACIDE BORIQUE ET BORATES (exempts de soude): tourmaline, datholithe, etc.
Jaune..............	....	SOUDE et ses sels : azotate, carbonate, etc.
Jaune-vert clair	Humectés d'abord d'acide chlorhydrique...	BARYTE, et ses sels : sulfate, carbonate, etc.
Rouge cramoisi......	*Idem*..........	CHAUX et ses sels : carbonate, sulfate, etc.
Rouge purpurin......	*Idem*..........	STRONTIANE et ses sels naturels : sulfate et carbonate.
Rose purpurin.......	Avec bisulfate de potasse et spath-fluor.........	LITHINE (exempte de soude) : mica-lépidolithe, triphane, pétalite, etc.
Violet très-pâle.....	....	POTASSE (tout à fait exempte de soude) : azotate (salpêtre), etc.

Le procédé le plus prompt et le plus sûr pour colorer le dard est d'opérer sur le fil de platine; on réduit la matière en poudre très-fine, en la mêlant au réactif, s'il y a lieu; on puise le mélange avec l'extrémité du fil recourbé et chauffé au rouge, et on le porte dans la flamme soit d'oxydation, soit de réduction, suivant les cas. L'observation du phénomène est plus facile dans une demi-obscurité.

VIII. ESSAIS DIVERS. — Nous avons groupé et décrit précédemment, les principaux genres d'essais que l'on peut faire au chalumeau; mais il en est quelques autres encore, d'importance moindre, qui n'appartiennent exactement à aucune de ces divi-

sions ; leurs caractères et leurs produits sont différents ; ils doivent former un groupe à part ; nous n'en citerons que quelques-uns.

Divers minéraux exposés à l'action du dard subissent une simple altération physique, souvent même sans perdre ou sans acquérir aucun principe ; le sulfate de chaux hydraté, laminaire, s'exfolie à la flamme extérieure, devient opaque et acquiert une couleur blanc de lait, en perdant son eau de cristallisation ; le spath d'Islande blanchit sous la même influence et brille ensuite de l'éclat caractéristique de la chaux, lorsqu'on le porte à un bon feu de réduction ; l'arragonite (carbonate de chaux, dimorphe du précédent) décrépite vivement à la première chaleur, etc., etc. Nous pourrions multiplier, pour ainsi dire à l'infini, l'énumération de ces divers essais.

D'un autre côté, certains effets à produire au chalumeau reposent sur une action complexe qui peut comprendre à la fois la fusion, l'oxydation, la réduction ou autres, et c'est à part naturellement qu'il faut les décrire. Un phosphate que l'on aura préalablement attaqué par l'acide borique et transformé en perle subira au contact d'un fil de fer, et par une nouvelle insufflation dans la flamme blanche, une réduction qui donnera naissance à du phosphure de fer ; c'est là un moyen de constater au chalumeau la présence de l'acide phosphorique. Citons encore un autre exemple d'essai complexe : si l'on combine la silice d'un quartz avec la base du sel de soude, on obtient d'abord une perle incolore, transparente, qui appartient au phénomène de la fusion vitreuse ; si on présente ensuite à la perle une substance contenant du soufre, et si on souffle de nouveau, le globule sodo-silicique acquiert immédiatement une couleur orangée ou rougeâtre caractéristique due à la formation du foie de soufre. Ces genres d'essais reposant sur des caractères multipliés, varient pour ainsi dire à l'infini.

RÉACTIFS PRINCIPAUX EMPLOYÉS AU CHALUMEAU.

Nous croyons utile de rappeler ici, en résumant leurs fonctions, les réactifs qui nous ont servi dans les différents genres d'essais précédents et quelques autres moins importants dont nous indiquerons aussi sommairement l'usage. Les réactifs au chalumeau sont peu nombreux ; presque tous sont solides ; un seul est liquide ; nous l'avons cité, c'est l'azotate de cobalt.

Sel de soude (carbonate de soude). — Dissolvant spécial des acides ; élimine les bases ; employé pour la réduction soit des

composés oxygénés, soit des sels haloïdes. Utilisé aussi comme fondant; coloré diversement par le manganèse, le chrome, etc.

Cyanure de potassium.—Remplace avantageusement, dans certains cas, le carbonate de soude pour la réduction.

Borax (borate de soude). — Fondant par excellence de tous les corps, basiques ou acides; coloration par les oxydes métalliques.

Sel de phosphore (phosphate de soude et d'ammoniaque).— Comme le précédent, fondant énergique; dissolvant spécial des bases, expulse les acides de leurs combinaisons; sert principalement pour la coloration par les oxydes métalliques. Dégage la silice des silicates.

Étain.—Remplace avantageusement, dans certains cas, le carbonate de soude pour la réduction.

Fer.—Est employé sous forme de fil de clavecin, pour réduire l'acide phosphorique des phosphates.

Salpêtre.—Facilite l'oxydation des corps.

Bisulfate de potasse fondu. —Très-utile surtout dans la recherche de l'acide borique et celle du brôme et de l'iode.

Acide borique vitrifié. — Sert principalement avec le fer pour accuser la présence de l'acide phosphorique.

Plomb pur et exempt d'argent.—Employé dans la coupellation.

Oxyde de cuivre.— Uni au sel de phosphore, colore le dard en présence du chlore, du brôme et de l'iode.

Spath-fluor (fluorure de calcium). — Conjointement avec le bisulfate de potasse, favorise certaines réactions pour lesquelles nous avons vu ce dernier sel spécialement employé. Avec le gypse, éprouve la fusion en perle.

Azotate de cobalt, dissous dans l'eau.—Coloration de l'alumine, de la magnésie, etc., des auréoles de zinc, d'étain, etc.

INSTRUMENTS ET OBJETS DIVERS POUR LES ESSAIS AU CHALUMEAU.

COMBUSTIBLES.—*Lampe à huile, bougie.*—Ces deux genres de combustibles sont à peu près les seuls employés aujourd'hui pour les essais au chalumeau. La lampe à huile fournit une large mèche au travers de laquelle on peut diriger de biais le courant d'air et obtenir un dard bien nourri. La bougie offre des avantages analogues, pourvu que la mèche soit deux ou trois fois plus épaisse que celle des bougies employées dans la consommation ordinaire. La chandelle de suif fond trop rapidement, produit une flamme fuligineuse et dégage une odeur désagréable. On ne saurait non plus se servir avec avantage, dans les essais au chalumeau, de la

lampe à alcool; la flamme de ce genre de combustible ne développe pas une chaleur assez élevée sous l'action du courant d'air du chalumeau ; du reste, elle ne produit pas de dard bien tranché et l'air passe facilement au travers de sa masse sans la projeter.

SUPPORTS. — *Pince de platine.*— Le corps principal est en acier, et les deux serres sont en platine; celles-ci, par un mécanisme particulier de pression exercée avec les doigts, peuvent s'éloigner ; elles se rapprochent d'elles-mêmes dans l'état ordinaire ; elles servent à saisir les fragments et à les tenir exposés au feu. On les emploie principalement comme support dans les essais de fusion ; mais il faut se garder de les soumettre à la chaleur prolongée, au contact d'une substance susceptible de se réduire à l'état métallique ou de dégager de l'arsenic; les pointes s'altéreraient promptement par la combinaison du platine avec ces corps.

Fil de platine.—De 0m,0006 environ de diamètre, pour une longueur indéterminée; on l'enroule sur lui-même, en laissant 2 à 3 centimètres libres à chaque extrémité. Sur cegenre de support, on essaye très-commodément les colorations des verres par les oxydes métalliques; le fil de platine est utilisé aussi pour l'essai de la fusibilité d'une substance préalablement réduite en poussière. Enfin, il sert dans les colorations du dard.

Lame de platine.—De 7 à 8 centimètres de long, sur 2 centimètres de large; doit être en même temps très-mince. Employée pour supporter la matière, dans certains cas d'oxydation difficile, où le charbon, réductif puissant, pourrait être nuisible. Elle sert aussi de support pour la coloration de la soude par le manganèse, etc.

Cuiller de platine.—Utile à peu près dans les mêmes cas que les précédents.

Charbon de bois.—Autant que possible, il doit être de bois blanc, saule ou peuplier; convenablement cuit, c'est-à-dire ne dégageant pas de fumée à la combustion par le chalumeau; et, d'un autre côté, ne se consumant pas trop rapidement sous l'influence prolongée de la chaleur; sans nœuds, sans fissures à l'intérieur, et débité à droit fil. Le charbon est l'un des supports principaux au chalumeau; il est surtout préféré à tous les autres lorsqu'il s'agit de reduction.

Coupelles de Lebaillif.—Ce sont de petits disques plats, de 1 millimètre environ d'épaisseur, sur 7 à 8 millimètres de large, un peu concaves sur l'une des faces, convexes sur l'autre, formés d'une pâte de porcelaine, non émaillée; la face concave sert à re-

cevoir la matière à essayer. Généralement les coupelles de Lebaillif sont employées à supporter le fondant que l'on veut colorer par un oxyde métallique.

Coupelles de cendres d'os (qu'il ne faut pas confondre avec les précédentes). — Les coupelles de cendres d'os employées par le souffleur au chalumeau sont beaucoup plus petites que celles employées par les essayeurs. Leur diamètre dépasse à peine 1 centimètre pour la base large et creuse, 8 millimètres pour l'autre base, et 8 à 9 millimètres de hauteur. Il est d'ailleurs inutile de rappeler ici que la coupelle de cendres d'os sert dans l'opération qui consiste à séparer à la flamme extérieure les métaux inoxydables de ceux qui s'oxydent à cette température.

Tubes en verre. — Pour essayer les matières volatiles, on leur donne généralement 8 à 9 centimètres de longueur, sur 4 à 5 millimètres de diamètre; les uns sont fermés par un bout, pour essayer les corps qui sont volatils directement; les autres sont ouverts par les deux bouts, lorsque les éléments, non volatils par eux-mêmes le deviennent sous l'influence de l'oxydation.

Instruments et outils. — *Mortier en agate avec son pilon.* — La pulvérisation de la matière dans le mortier d'agate est presque toujours indispensable : la division moléculaire facilite les réactions; et le plus grand nombre de substances décrépitent tellement dès le premier coup de feu, qu'il est impossible de les retenir sur le support sans une pulvérisation préalable.

Marteau, en acier de forte trempe. — Il sert pour détacher les parcelles à essayer, et aussi pour forger les grains de métal réduit.

Enclume.— On l'emploie lorsqu'il est utile de constater la malléabilité d'un globule métallique.

Pinces à détacher.—L'extrémité plus grosse de la pince de platine peut servir à cet objet; mais il est bon d'avoir aussi des pinces plus fortes pour entamer des minéraux plus durs.

Pinces dites Brucelles. — Propres à saisir les produits de l'essai, et à les soumettre à l'examen.

Lame de canif.—On en fait usage pour étendre sur le charbon la matière préalablement broyée, humectée et pétrie dans le creux de la main.

Bi-loupe, à deux grossissements.—Pour distinguer les plus minimes produits d'une opération.

Barreau aimanté.—Il sert à constater la présence du fer dans un minéral qu'on a préalablement réduit.

HUGARD.

CHAPITRE III. — ESSAIS PAR LES VOLUMES.

DÉFINITIONS.—On désigne sous le nom de méthodes d'*essais par les volumes* l'ensemble des procédés qui permettent de doser une substance en l'engageant dans une combinaison définie au moyen d'un réactif tenu dans une dissolution dont la richesse (le titre) est déterminée.

Un exemple des plus simples nous fera bien vite comprendre. On sait que les sels d'argent donnent avec le sel marin (chlorure de sodium) un précipité de chlorure d'argent blanc caillebotė, facile à rassembler. Si après avoir, d'une part, pesé 1 gramme d'un alliage argentifère, dissous celui-ci dans l'acide azotique, évaporé, redissous dans l'eau, etc.; après avoir, d'une autre part, dissous dans 1 litre d'eau distillée une certaine quantité, 20 gr. par exemple, de sel marin, nous versons goutte à goutte cette solution salée dans la solution argentique, en nous arrêtant au moment précis où l'addition d'une nouvelle goutte ne précipite plus de chlorure d'argent, il est évident que la mesure du volume de solution salée (liqueur normale) employée, nous dira de suite combien il nous a fallu de sel ($NaCl$) pour engager dans une combinaison définie ($AgCl$) tout l'argent que renfermait notre gramme d'alliage. Dès lors une simple proportion construite d'après la loi des équivalents nous dira à quelle quantité d'argent correspond le poids de sel employé pour la précipition, et par suite combien le gramme d'alliage que nous avons pesé contenait d'argent.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur les avantages de ce mode d'essais. Précis autant que rapides, ils n'exigent ni pesées multipliées, ni filtrations fréquentes, ni combustions de filtres, etc. Quelques minutes suffisent le plus souvent pour effectuer telle analyse qui, par les méthodes usuelles, eût exigé plus d'un jour.

Il n'est pas de substance que l'on ne puisse, au moyen d'artifices plus ou moins habiles, parvenir à doser par les volumes; mais quelquefois ces artifices amènent une telle complication que tous les avantages découlant du principe des volumes disparaissent, et que l'analyse est plus longue, plus difficile que par les méthodes générales. Nous négligerons ces procédés compliqués, nous contentant d'en indiquer les auteurs et les principes, et réservant toute notre attention aux méthodes faciles et

rapides, dont l'industriel peut chaque jour faire usage, et dont l'emploi lui peut être réellement avantageux.

Dans une analyse par volumes, plusieurs points doivent être considérés :

1° Choix et préparation de la liqueur titrée ou normale;

2° Prise d'échantillons; difficile quelquefois, elle demande toujours la plus scrupuleuse attention;

3° Marche de l'essai;

4° Choix du phénomène chimique chargé d'indiquer immédiatement la fin de la réaction. Celui-ci doit être d'une netteté, d'une précision parfaite, et mériter le nom qu'on lui a donné d'*indice de saturation*. Ce sera, par exemple, la production ou la cessation instantanée d'une coloration, d'une précipitation, etc.

Dans chaque essai, nous examinerons tous ces points, y insistant avec détails et ne négligeant aucune des petites précautions qui le plus souvent en assurent le succès.

Nous décrirons d'abord les instruments applicables à tous les genres d'essai par les volumes. Ce sont les burettes et les pipettes.

DES BURETTES ET DES PIPETTES. — On désigne sous le nom de *burette* l'instrument duquel on laisse écouler goutte à goutte la liqueur normale. Les burettes sont nécessairement graduées, et c'est en comparant au moyen de cette graduation le volume de liqueur normale qu'elles contenaient avant l'essai à celui qu'elles contiennent après que l'on détermine celui employé pour la réaction. Les formes des burettes sont nombreuses; mais il en est trois surtout en usage parmi les chimistes, et dont la description doit nous arrêter. On les connaît sous les noms de *burette de Gay-Lussac*, *burette anglaise* et *burette de Mohr*.

Burette de Gay-Lussac. — Elle se compose d'un premier tube de verre AA′ aussi bien calibré que possible, d'un diamètre de 1 cent. et demi et d'une hauteur de 25 c. environ. L'extrémité supérieure en est ouverte, l'inférieure est fermée et arrondie à la lampe; sur le côté, et aussi près que possible de cette extrémité B, est soudé un autre petit tube du diamètre de 3 millimètres, qui, se recourbant tout d'abord, se redresse contre la paroi du gros tube sur lequel il vient s'appuyer parallèlement. A deux ou trois cent. environ de l'extrémité supérieure, le petit tube se recourbe de nouveau sous un angle légèrement aigu, s'écartant cette fois du tube prin-

C A B A′

Fig. 153.—Burette de Gay-Lussac.

cipal, de manière à donner une ouverture C par laquelle puisse s'écouler le liquide de la burette lorsqu'on incline celle-ci du côté de cette ouverture. Dans cet appareil, comme dans tous ceux du même genre, la graduation descend du haut en bas; et si, par exemple, elle a été faite en centimètres cubes, on comptera 0 en A pour compter 25 ou 30 en A'; de telle sorte que, si la burette étant tenue verticalement, l'on a amené, avant l'opération, le liquide au niveau du point A, c'est-à-dire 0 ou point de *départ*, si on a laissé écouler ensuite goutte à goutte une certaine quantité de ce liquide par C en inclinant l'appareil, il suffira de relever la burette verticalement, de lire le chiffre correspondant au niveau actuel, pour savoir quelle est la quantité de centimètres cubes ou de toutes autres divisions employées pour l'opération. Cette burette est la plus usitée.

Burette anglaise.—Dans cet appareil, le petit tube est supprimé, et par suite l'on évite les chances de rupture qui sont malheureusement fort nombreuses avec la burette de Gay-Lussac. Pour remplacer cette partie de l'appareil, l'extrémité supérieure est coudée sous un angle obtus, puis étirée de manière à fournir une ouverture étroite par où doit avoir lieu l'écoulement. A l'opposé de cette courbure, on soude un petit appendice ouvert et dont l'extrémité est bordée à la lampe. Pour faire usage de cet appareil, on saisit le tube dans la main en appuyant le pouce sur l'ouverture de l'appendice dont nous venons de parler, et l'on incline du côté opposé où se trouve l'ouverture étroite que l'on nomme le *bec*. Grâce à une différence de pression intérieure et extérieure dont on se rend aisément compte, les gouttes de liquide ne tombent que goutte à goutte et lorsqu'on soulève légèrement le pouce qui appuie sur l'appendice. La graduation a lieu d'ailleurs exactement comme pour la burette de Gay-Lussac. Cette burette est préférée par plusieurs chimistes à cause de son peu de fragilité et de son maniement facile.



Fig. 151.—Burette anglaise.

Burette de Mohr.—Cet appareil se compose d'un tube T du même diamètre que les burettes précédentes, gradué de même de haut en bas, ouvert à sa partie supérieure et un peu rétréci à l'inférieure. Ce tube est placé à demeure verticalement et pincé dans un support S. On ajuste à la partie inférieure un petit tube de caoutchouc *c* que serre une pince P, et que termine un petit tube

de verre effilé *v*. La pince P est la pièce importante de l'appareil.

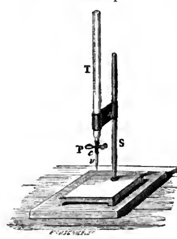


Fig. 155.—Burette de Mohr.

Elle forme un ressort constamment fermé qui serre de la manière la plus hermétique le caoutchouc *c*; lorsqu'on vient à écarter ce ressort en appuyant simultanément sur les deux disques P et P′, le caoutchouc se desserre en donnant une section d'autant plus large que l'écartement du disque est plus grand. Si donc le tube est rempli de liqueur normale, la pince étant au repos, ce liquide restera de même au repos; mais sitôt que, les disques étant un peu écartés, le caoutchouc s'ouvrira, une goutte s'écoulera par le tube *v*; et lorsque l'écartement deviendra considérable, la quantité de liquide écoulé augmentera proportionnellement. On conçoit dès lors comment on peut, au moyen de pressions graduées, donner à l'écoulement telle valeur qu'on désire. Il est d'ailleurs extrêmement facile de suivre sur le tube T la marche de l'opération, et de savoir immédiatement quel est le volume de liquide employé depuis le commencement jusqu'au point où l'on est parvenu.

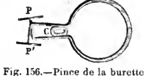


Fig. 156.—Pince de la burette de Mohr.

Les pipettes, dont l'analyse volumétrique fait un fréquent usage, sont formées d'un tube auquel est soudé une sorte de réservoir en verre qui se termine en pointe effilée. Ces appareils sont destinés à mesurer un volume déterminé de liquide; dans ce but ils portent sur le tube un trait fait au diamant, et dont la place a été déterminée de telle sorte que tout l'espace qui s'étend depuis ce trait jusqu'à l'extrémité de la pointe effilée représente exactement le volume cherché. Il en est de différentes grandeurs, les plus usitées sont celles de 10, de 50 et de 100 cent. cubes. Pour en faire usage, on introduit dans le liquide à mesurer la pointe effilée

Fig. 157. — Pipette.

de la pipette, puis on aspire lentement avec la bouche par l'autre extrémité. Le liquide s'élève et l'opérateur laisse monter son niveau jusqu'à ce que celui-ci dépasse le trait qui, marqué sur ce tube, indique le volume cherché. Arrêtant alors l'aspiration, il pose le doigt sur l'orifice supérieur de l'appareil, puis le soulevant légèrement, il laisse tomber goutte à goutte le liquide jusqu'à ce que le niveau en soit redescendu au trait marqué sur le tube; il serre alors le doigt contre l'orifice, afin d'arrêter l'écoulement, puis l'enlève entièrement et laisse tomber le liquide mesuré dans le vase où doit avoir lieu l'opération.

Dans les appareils que nous venons de décrire, pour évaluer le volume du liquide emplissant l'instrument, on *lit* le nombre de divisions correspondant au niveau du liquide. Mais l'examen de ce niveau, l'appréciation du point exact de la colonne graduée auquel il correspond présente quelques difficultés, et nécessite de la part de l'opérateur l'emploi de certaines précautions. On sait, en effet, que les liquides maintenus dans des tubes en verre de faible diamètre, présentent un niveau qui loin d'être plan possède une forme hémisphérique concave ou convexe suivant la nature du liquide. Pour toutes les solutions aqueuses, cette forme est concave. Si donc, portant l'appareil dont on fait usage (burette et pipette) à la hauteur de l'œil, de telle façon que l'axe visuel affleure ce niveau, on cherche à déterminer, à *lire* le nombre de divisions auquel ce niveau correspond, on éprouve un embarras sérieux par suite de l'apparence que communique à ce niveau la réfraction lumineuse. Au lieu d'une seule ligne, en effet, on en compte trois disposées comme l'indique la figure. L'une, *aa'* représente à l'œil une ligne droite correspondant au point maximum auquel s'élève le liquide; au-dessous se trouve un espace transparent qui se termine par une ligne concave dont nous indiquons le point extrême par la ligne tangente *bb'*; cette ligne courbe qu'on désigne sous le nom de *ménisque supérieur* correspond au point où la colonne liquide acquiert, en s'infléchissant, une épaisseur appréciable. Au-dessous se trouve un espace obscur formant une sorte de croissant, et limité à la partie inférieure par une deuxième ligne courbe correspondant au point le plus déprimé du liquide, comme l'indique la ligne *cc'*. Cette deuxième ligne courbe porte le nom de *ménisque inférieur*. Pour apprécier dans un instrument donné, un certain volume, le chimiste peut, à volonté, choisir soit la divi-



Fig. 158.—Ménisques.

sion qu'affleure la ligne *bb'*, soit celle qu'affleure la ligne *cc'*; mais il doit toujours se servir du même point de comparaison. Si, par exemple, il adopte la lecture au moyen du ménisque inférieur, il devra toujours, dans le cours d'une même opération, adopter la division à laquelle correspond la ligne hypothétique *cc'*, et ne point lire tantôt au moyen d'un ménisque, tantôt au moyen de l'autre.

ESSAIS DES ALCALIS ET DES CARBONATES ALCALINS (ALCALIMÉTRIE).

Lorsqu'on veut évaluer l'effet utile d'une substance alcaline, on peut le faire en se plaçant à deux points de vue différents: ou bien on détermine la puissance de saturation de la substance en recherchant quelle quantité d'un acide connu elle peut neutraliser: c'est ce qu'a fait Descroizilles; ou bien on établit combien elle renferme de centièmes d'alcali pur : c'est ce qu'a fait Gay-Lussac.

Déterminé par la méthode de Descroizilles, le titre d'un alcali est connu dans le commerce sous le nom de *titre alcalimétrique;* établi par celle de Gay-Lussac, il porte celui de *titre pondéral.*

En réfléchissant à ces deux définitions, on verra bien vite que ce ne sont là que deux manières différentes d'exprimer une seule et même idée : l'énergie alcaline de la substance. Seulement, tandis que la méthode de Gay-Lussac établit cette énergie par un nombre indiquant la valeur réelle, celle de Descroizilles ne la fait connaître que d'une manière relative, et ne peut d'ailleurs nous donner l'équivalent chimique, c'est-à-dire la valeur rationnelle de la substance, que par un calcul subséquent.

La méthode de Descroizilles a précédé celle de Gay-Lussac. Adoptée par le commerce dans l'origine et conservée depuis, elle sert encore à régler les transactions, et se trouve inscrite malheureusement dans les lois de douane. Néanmoins, la méthode de Gay-Lussac est dès à présent adoptée par les chimistes et les industriels éclairés, et tout fait présumer qu'elle sera bientôt substituée à celle de Descroizilles. Aussi la décrirons-nous tout d'abord comme le type des essais par les volumes, en donnant ensuite avec détail la marche du procédé Descroizilles. L'un et l'autre d'ailleurs diffèrent très-peu dans la pratique.

MÉTHODE DE GAY-LUSSAC. — TITRE PONDÉRAL. — Le but de cette méthode est d'exprimer la richesse d'une potasse ou d'une soude (carbonatée ou non) par le nombre de centièmes de potasse (KO)

ou de soude (NaO) anhydres, en un mot, d'alcali réel qu'elles contiennent.

Son principe est le suivant : Pour déterminer le titre alcalimétrique d'un alcali (potasse ou soude), on emploie de l'acide sulfurique d'une concentration connue, et l'on prend un certain volume de cet acide qu'on divise en 100 parties égales ; d'un autre côté, on prend un poids de l'alcali à essayer tel que si celui-ci était formé de potasse ou de soude chimiquement pure, il saturerait exactement les 100 parties de solution d'acide sulfurique. Cette prise d'essai est dissoute dans une quantité d'eau quelconque, on la colore légèrement par quelques gouttes de tournesol, et on procède à la saturation dont le terme est indiqué par le virage du bleu au rouge qui se manifeste dans la liqueur ; le nombre de centièmes du volume employés pour parvenir à ce point fait connaître évidemment de suite le nombre de centièmes d'alcali pur contenus dans la matière essayée.

Ce principe posé, examinons avec détail les diverses phases de l'opération.

Préparation de l'acide normal.—L'acide sulfurique a eu jusqu'ici la préférence sur tous les autres acides dont on pourrait se servir, à cause de la facilité avec laquelle on peut se le procurer à un degré de concentration déterminé, correspondant à une composition chimique constante. On prépare l'acide sulfurique à 66° de l'aréomètre de Baumé ($SO^3,HO = 612{,}5$) en distillant l'acide sulfurique du commerce à 66°, et en rejetant le premier tiers qui emporte l'eau qui se trouvait en plus de 1 équivalent pour chaque équivalent d'acide. On pèse exactement 100 grammes de cet acide, et on les dissout dans une quantité d'eau telle que le volume total de la solution soit exactement de 1,000 cent. cubes, ou de 1 litre[1]. Il est nécessaire de faire le mélange de l'acide et de l'eau avec quelques précautions. On prend pour cela un ballon A, sur le col duquel est tracée au diamant une ligne circulaire *a* limitant exactement le volume de 1 litre. On y verse d'abord 400 à 500 cent. cubes d'eau distillée, puis lentement les 100 grammes d'acide sulfurique, en ayant soin d'agiter. On rince plusieurs fois le récipient à acide sulfurique en versant dans le ballon de litre l'eau de lavage. On agite le tout, et l'on ajoute encore de l'eau

Fig. 159.—Ballon de litre jaugé.

[1] On peut éviter la pesée de l'acide en employant de petits ballons en

de manière à affleurer le trait *a*; on laisse alors refroidir, et lorsque le refroidissement est complet, on ajoute au moyen d'un tube effilé les quelques gouttes d'eau nécessaires pour compenser la diminution de volume du liquide causée par son refroidissement à $+15°$. Il est évident que la solution acide ainsi préparée contient pour chaque centimètre cube 0gr,100 d'acide sulfurique. Telle est la liqueur alcalimétrique normale. On a soin de la conserver dans un vase fermé, afin que son degré de concentration reste toujours le même.

Prise d'essai. — Pour essayer un carbonate de potasse ou de soude, il faut en prendre un poids tel que, s'il était formé de potasse anhydre (KO) ou de soude anhydre (NaO) pures, il pût être saturé complétement par un volume donné de liqueur acide normale, et ce volume type a été choisi par Gay-Lussac égal à 50 cent. cubes. Or, d'après ce que nous avons dit de la préparation de la liqueur acide normale, elle contient pour chaque centimètre cube 0gr,100 d'acide sulfurique monohydraté; donc ces 50 cent. cubes représentent 5 grammes de cet acide. Les équivalents[1] nous apprennent d'ailleurs que 612,5 d'acide monohydraté (SO^3,HO) saturent exactement 387 de soude anhydre (NaO) et 589 de potasse anhydre (KO). Il nous sera donc facile de savoir combien 5 gr. du même acide satureraient de ces mêmes corps en résolvant les deux proportions

$$\frac{612,5}{387}=\frac{5}{x}\quad x=3,159,\qquad \frac{612,5}{589}=\frac{5}{x'},\quad x'=4,808.$$

Donc 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté saturent 4gr,808 de potasse et 3gr,159 de soude.

Pour nous conformer au principe de l'alcalimétrie que nous avons posé plus haut, nous devrons donc faire notre prise d'essai en pesant 3gr,159 s'il s'agit de soude, ou 4gr,808 s'il s'agit de potasse.

La prise d'essai ne présente pas de difficulté lorsqu'il s'agit d'un produit homogène : on peut alors en prendre indifféremment sur

verre mince portant sur le col un trait indicateur. Le volume de ces ballons emplis jusqu'au trait mesure exactement 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté à 66° B. (p. s. = 1,843) sous la température de 15°. Ces petits ballons se trouvent dans le commerce.

[1] Dans le cours de ce travail sur les essais par volumes, nous avons employé, pour nous conformer aux recherches premières, les équivalents rapportés à l'oxygène.

un point quelconque de la masse ; mais les potasses et les soudes du commerce ne sont pas des produits homogènes; il est alors nécessaire de faire un échantillon moyen ; pour cela, on prend de petites portions sur les points les plus divers de la masse totale de la matière à essayer [1]; si elle est en tonneau, on y plonge une sonde dans tous les sens, de manière à ramener des portions situées aux points les plus différents. Si la matière n'est pas renfermée ainsi, son aspect donne toujours de précieuses indications. Quoi qu'il en soit, on réunit ensemble ces diverses parties et on les broie rapidement : ce mélange présente alors la richesse moyenne de la masse de l'alcali ; c'est lui qu'on soumet à l'essai.

Marche de l'essai.—D'après ce que nous avons dit, il faut prélever sur cet échantillon un poids de $4^{gr},808$ s'il est formé de carbonate de potasse, et $3^{gr},159$ s'il est formé de carbonate de soude; mais pour de telles pesées, il faut disposer de balances très-sensibles, qui ne sont pas à la portée de tous. Il est plus simple alors de procéder comme il suit. On pèse une quantité décuple de celle qui doit servir à chaque essai : soit $48^{gr},080$ de carbonate de potasse ou $31^{gr},590$ de carbonate de soude; puis on dissout ce poids de matière dans un volume d'eau égal à 500 c. cubes. Cette opération se fait dans une éprouvette à pied qui porte un trait correspondant exactement au volume de demi-litre. Pour y parvenir aisément, on commence par mettre dans l'éprouvette 200 cent. cubes d'eau distillée à peu près; on y projette la prise d'essai et on l'y agite au moyen d'une baguette de verre. Lorsque la solution est complète, on parfait un demi-litre en ajoutant de nouvelle eau distillée. La solution ainsi préparée doit servir à dix essais, car chaque fois que l'on prélève un volume de 50 centimètres on enlève le dixième de la liqueur qui renferme le dixième de la pesée, c'est-à-dire $4^{gr},808$ ou $3^{gr},159$. Cette opération se fait de la manière la plus simple au moyen d'une pipette de 50 cent. cubes.



Fig. 160.—Éprouvette graduée.

[1] Nous croyons utile d'ajouter que la moitié au moins de tout échantillon soumis à l'analyse doit être conservée avec soin, comme témoin, dans un flacon bien bouché et cacheté. Il en doit être de même pour tous les essais.

Lorsqu'on a prélevé ainsi 50 cent. cubes de la liqueur alcaline, ou pesé la prise d'essai simple, on la laisse écouler ou on la verse dans un vase à précipité en forme de tronc de cône. Les vases de cette forme dont l'opérateur doit faire usage pour tout essai fait à froid par les volumes, sont désignés sous le nom de vase à saturation.


Fig. 161. — Vase à saturation.

La solution alcaline étant introduite dans le vase à saturation, on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol; c'est cette substance qui, bleue d'abord, doit indiquer par son virage au rouge le point de saturation. Le liquide doit prendre, par cette addition, une teinte bleu céleste prononcée, et l'on ne saurait trop recommander d'employer toujours, autant que possible, la même quantité de tournesol pour chaque essai. On y parvient aisément en introduisant cette teinture au moyen d'une petite pipette qui la laisse tomber goutte à goutte. Cela fait, on place le vase sur une feuille de papier blanc pour pouvoir mieux apprécier le changement de couleur qui s'y produit; d'autre part, on remplit d'acide normal la burette alcalimétrique. Celle-ci est graduée de haut en bas, c'est-à-dire que son zéro ou point de départ est placé à la partie supérieure du tube gradué. Elle mesure d'ailleurs exactement 50 cent. cubes à partir de ce point, et est divisée en 100 parties égales, de telle sorte que chaque division ou degré correspond exactement à un demi-centimètre cube.

Tout étant ainsi disposé, on prend d'une main la burette remplie jusqu'au zéro, et l'on verse doucement la liqueur acide dans la solution alcaline : dans cette opération, il faut marcher lentement, en ajoutant l'acide par petites portions, et agitant le vase qui le reçoit à chaque addition en lui imprimant un mouvement *giratoire*, pour effectuer le mélange de l'acide avec le liquide alcalin. La marche de l'essai offre alors certaines particularités suivant que la matière essayée est formé de carbonate, de bicarbonate ou d'alcali pur. Considérons le premier cas. Aucun phénomène ne se fait d'abord remarquer; mais lorsqu'on a versé plus de la moitié de l'acide nécessaire pour saturer tout l'alcali, on voit le liquide, bleu jusqu'alors, se colorer en *rouge vineux :* c'est qu'à ce moment l'acide carbonique, chassé par l'acide sulfurique, commence à réagir sur le tournesol; en effet, la saturation est dès lors accompagnée du dégagement de l'acide carbonique, qui jusque-là avait été retenu par l'alcali lequel se changeait en bicarbonate. A partir de ce moment, on verse l'acide peu à peu, presque

goutte à goutte, en continuant l'agitation jusqu'à ce qu'on voie tout à coup la couleur rouge vineux se changer en rouge vif ou rouge *pelure d'oignon*. Ce changement subit indique que la saturation est achevée. Pour saisir ce passage avec plus de facilité, il est bon d'avoir sous les yeux un vase semblable à celui dans lequel on opère, et dans lequel on a ajouté une liqueur acide et autant de gouttes de teinture de tournesol qu'on en a employé pour l'essai lui-même. La saturation étant terminée, on lit sur la burette combien de divisions ou centièmes ont été dépensés; ce nombre exprime combien l'alcali examiné renferme de potasse ou de soude pure sur 100 parties en poids.

Si l'on a affaire à un bicarbonate, la teinture de tournesol devient d'un rouge vineux dès le commencement de l'opération, et le dégagement d'acide carbonique a lieu dès les premiers instants. S'il s'agit, au contraire, d'alcali caustique, il n'y a aucun dégagement, et le bleu du tournesol vire subitement au rouge pelure d'oignon sans passer par le rouge vineux.

On peut éviter la petite difficulté que présente l'appréciation du passage de la teinte rouge vineux à la teinte pelure d'oignon, en faisant l'essai dans un ballon que l'on chauffe de manière à mettre le liquide en ébullition lorsque la première moitié de l'essai est dépassée. De cette façon, l'acide carbonique se dégage aussitôt qu'il est formé, et par suite la teinture reste bleue jusqu'au moment où l'addition d'une dernière goutte d'acide la fait subitement virer au rouge pelure d'oignon.

Il est rare qu'un premier essai donne des résultats exacts : ordinairement on emploie trop d'acide, et partant on trouve un titre supérieur au titre réel; c'est pour cela qu'il faut répéter l'essai sur un autre volume de 50 cent. cubes de solution alcaline, en versant de suite sur celle-ci la quantité d'acide trouvée nécessaire pour l'essai précédent, moins un ou deux centimètres cubes, et procédant ensuite avec plus d'attention qu'on ne l'aurait fait dans l'autre essai, pour saisir le moment du changement de couleur. Avec une burette construite de manière que chaque goutte soit un dixième de division, on peut très-bien calculer le titre d'une potasse à quelques millièmes près. Ainsi, si on avait obtenu la saturation avec 50 divisions et 5 gouttes, on en concluera que l'alcali essayé contient sur 1000 parties 505 d'alcali réel.

MÉTHODE DE DESCROIZILLES. — TITRE ALCALIMÉTRIQUE. — Comme nous l'avons fait voir plus haut, cette méthode diffère de celle de Gay-Lussac, du moins dans l'énonciation de ses résultats. Lorsqu'en

effet on veut par son moyen évaluer l'effet utile d'un alcali, ce n'est plus en recherchant le nombre de centièmes d'alcali pur qu'il renferme qu'on établit sa richesse. Ce dont on se préoccupe alors, c'est de déterminer combien il faut de kilogrammes d'un acide bien défini pour saturer 100 kilogr. de l'échantillon à analyser. C'est, comme on le voit, un moyen détourné qu'on emploie pour connaître la richesse alcaline, car celle-ci est en proportion directe de la quantité d'acide employé, et une fois qu'elle est établie, il suffit d'une simple proportion construite d'après la loi des équivalents pour déterminer celle-là. Nous en donnerons bientôt un exemple.

L'acide choisi par Descroizilles est l'acide sulfurique monohydraté (SO^3,HO) marquant 66° Baumé (p. s. = 1,843). La liqueur normale se prépare d'une manière identique à celle décrite pour la méthode de Gay-Lussac; la burette au moyen de laquelle on verse cette liqueur normale est également la même; elle mesure 50 cent. cubes, et est divisée en 100 parties égales, dont chacune, par conséquent, correspond exactement à un demi-centimètre cube. La prise d'essai diffère; ce n'est plus la loi des équivalents qui la fixe; elle est arbitrairement choisie égale à 5 grammes, qu'il s'agisse de soude ou de potasse. On conçoit, en effet, qu'il ne soit plus nécessaire de peser pour chacun de ces alcalis des quantités différentes et correspondant à leurs équivalents respectifs, puisqu'il ne s'agit ici que de déterminer la quantité d'acide sulfurique qu'exige leur neutralisation.

On pèse donc 5 grammes, ou 50 grammes si l'on veut préparer dix essais à la fois, et sur cette quantité on opère d'une manière identique à celle que nous avons décrite pour la méthode de Gay-Lussac. La marche, les précautions, l'indice de saturation sont les mêmes.

C'est donc l'énonciation des résultats qui seule doit nous arrêter; elle est d'ailleurs facile à établir. Le nombre de kilogrammes d'acide (SO^3,HO) nécessaires pour saturer 100 kilogr. d'alcali se représente par des degrés; s'il en faut, par exemple, 60, on dit que l'alcali porte 60° alcalimétriques. Considérons maintenant que, le litre de liqueur normale contenant 100 grammes d'acide sulfurique (SO^3,HO), chaque centimètre cube en contient 0gr,100 et par suite chaque demi-centimètre cube, c'est-à-dire chaque division de la burette en contient 0gr,050, que d'ailleurs nous avons fait l'essai sur 5 grammes de l'alcali, que ces deux nombres 5 grammes et 0gr,050 sont entre eux dans la même proportion

que 100 kilogr. et 1 kilogr., et nous verrons de suite qu'autant il faudra de fois $0^{gr},050$ d'acide, c'est-à-dire une division de la burette pour saturer les 5 grammes soumis à l'essai, autant de fois il faudra 1 kilogr. d'acide pour saturer 100 kilogr. d'alcali. Donc chaque division correspondra à 1 kilogr. d'acide, c'est-à-dire à un degré, et par suite il suffira de lire sur la burette le nombre de divisions pour énoncer le nombre de degrés alcalimétriques Descroizilles.

Si nous voulons maintenant du titre alcalimétrique (Descroizilles) conclure le titre pondéral (Gay-Lussac), nous le pourrons aisément. Supposons qu'une potasse marque 60° alcalimétriques, nous dirons : 612,5 d'acide sulfurique (SO^3,HO) correspondent à 589 de potasse (KO), donc 60 kilogr. (SO^3,HO) correspondent à x kilogr. de potasse (KO).

$$\frac{612,5}{589} = \frac{60}{x} \qquad x = 57,6.$$

Donc la potasse soumise à l'analyse renferme sur 100 kilogr. $57^{kil},6$ de potasse pure anhydre (KO).

Remarques.—1° L'essai alcalimétrique tel que nous venons de le décrire ne présente aucune difficulté lorsqu'il s'agit de carbonates de potasse et de soude exempts de mélanges d'autres sels capables de saturer l'acide sulfurique. Un carbonate de potasse ou de soude ne contenant pour impureté que des sulfates ou des chlorures pourra être soumis à l'essai sans autre opération préparatoire. Mais ce cas n'est pas le seul cas qui puisse se présenter. Il arrive parfois que les potasses ou les soudes renferment des carbonates insolubles ou des sulfures alcalins.

On découvre facilement la présence des carbonates insolubles en dissolvant un peu de carbonate alcalin dans l'eau, et filtrant la solution : les carbonates insolubles restent sur le filtre, et on les reconnaît à l'effervescence qu'ils font avec les acides. Il faut dans ce cas, après avoir pesé la prise d'essai et l'avoir laissée en contact avec l'eau jusqu'à ce qu'on considère la solution comme terminée, filtrer avec soin et laver le filtre à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne bleuisse plus un papier rouge de tournesol; ces eaux doivent nécessairement être réunies à la liqueur filtrée, et c'est sur leur ensemble que l'on opère l'essai.

La présence des sulfures et des hyposulfites, assez fréquente dans les soudes brutes, peut aussi devenir une cause d'erreur, car ces sels, dans le plus grand nombre des cas, ne représentent pas une matière utile, quoiqu'ils exercent un pouvoir saturant sur l'acide

sulfurique. On reconnaît la présence de ces composés en dissolvant une portion du carbonate et décomposant la solution filtrée dans un verre à pied par un peu d'acide sulfurique : les sulfures donnent l'odeur de l'acide sulfhydrique, les hyposulfites fournissent de l'acide sulfureux et un dépôt de soufre. Dans ce cas, après avoir pesé la prise d'essai, on la mélange avec soin, dans un creuset de platine, avec un peu de chlorate de potasse en poudre, et l'on soumet le tout à la calcination (chaleur rouge) pendant un quart d'heure. Le mélange est alors dissous dans l'eau distillée, et l'on opère comme d'habitude. La calcination a pour but de convertir les sulfures et hyposulfites en sulfates. Ces sels, ainsi que le chlorure de potassium qui résulte de la décomposition du chlorate, sont sans action saturante sur l'acide sulfurique.

2° L'essai alcalimétrique, tel que nous venons de le décrire, n'est applicable qu'aux sels de potasse ou de soude pris isolément; il ne pourrait aucunement servir aux essais d'un mélange de ces deux sels. Le cas cependant où ces deux carbonates se trouveraient mélangés peut être résolu par la méthode des volumes. Un premier moyen, d'une exécution difficile et que nous ne décrirons pas, consiste à établir d'abord le degré alcalimétrique du mélange, et à doser ensuite la potasse en la précipitant au moyen d'une solution normale de perchlorate de soude. Ce procédé est dû à M. O. Henry. On parvient plus aisément au même but en pesant une quantité déterminée du mélange, saturant doucement par l'acide chlorhydrique ou sulfurique concentré de manière à transformer les sels alcalins en chlorures ou sulfates, et appliquant ensuite au produit résultant l'une des deux méthodes que nous allons maintenant décrire pour la détermination d'un mélange de chlorures ou sulfates de potasse et de soude.

3° M. Mohr[1] d'un côté, M. Price[2] d'un autre, ont proposé à ces méthodes une modification que peu d'opérateurs ont adoptée jusqu'ici. Elle consiste à substituer à l'acide sulfurique l'acide oxalique cristallisé, qu'il est plus facile de se procurer à un état de composition bien définie ($C^2O^3,3HO$) et qui se conserve d'ailleurs sans aucune altération. L'essai avec l'acide oxalique est d'ailleurs identique dans sa marche à celui qu'on exécute avec l'acide sulfurique; mais il est, ici surtout, plus avantageux de le terminer à l'ébullition. Quant à la quantité d'acide oxalique à em-

[1] *Technologist*. Janvier 1854.
[2] *Id*. Avril 1855.

ployer, la méthode la plus simple consiste à en peser une équivalente à 100 grammes d'acide sulfurique (SO^3,HO). On la détermine aisément d'après la proportion

$$\frac{612,5 = SO^3,HO}{100} = \frac{712,5 = C^2O^3,3HO}{x},\ x = 116^{gr},32.$$

On devra donc dissoudre 116gr,32 d'acide oxalique ($C^2O^3,3HO$) dans un litre d'eau, et opérer l'essai comme avec l'acide sulfurique.

ESSAIS DES MÉLANGES DE POTASSE ET DE SOUDE A L'ÉTAT DE SELS NON ALCALINS.

Deux procédés peuvent être mis en usage pour exécuter cet essai ; l'un s'applique au cas où la potasse et la soude sont mélangées à l'état de chlorures, l'autre au cas où elles le sont à l'état de sulfates. L'un et l'autre d'ailleurs exigent que le mélange ne reuferme à peu près que des sels de potasse et de soude et soit exempt de tout autre composé terreux ou métallique. Ils sont également applicables au mélange des deux carbonates ou des alcalis eux-mêmes au moyen d'un petit artifice qui consiste, après avoir pesé pour ce dernier cas la même prise d'essai que pour les deux premiers, à la neutraliser exactemeut par les acides chlorhydrique ou sulfurique, de telle sorte que le mélange alcalin soit remplacé par un mélange de chlorures ou de sulfates. L'analyse ayant ensuite établi la composition de ce produit en chlorures ou en sulfates, une simple proportion détermine celle du produit primitif en potasse et en soude.

PREMIÈRE MÉTHODE (CHLORURES). — Lorsqu'on est en présence d'un mélange à proportions inconnues de chlorure de sodium et de potassium, on reconnaît la proportion de ceux-ci en s'appuyant sur ce fait que l'un et l'autre en se dissolvant dans l'eau en abaissent la température, mais dans des rapports très-inégaux. L'expérience a démontré que 50 grammes de chlorure de potassium en se dissolvant dans 200 grammes d'eau produisent un abaissement de température de 11°,4 C., tandis que la même quantité de chlorure de sodium dans les mêmes circonstances ne produit qu'un abaissement de 1°,9 C. Sur ces deux faits, il est facile de baser un procédé d'évaluation d'une exactitude suffisante pour les besoins de l'industrie. En effet, on voit de suite que si l'on dissout dans 200 grammes d'eau distillée 50 grammes du mélange que l'on veut analyser, il se produira un abaissement de

température qui sera lié par un certain rapport aux quantités respectives des deux chlorures ; ce rapport est facile à trouver par le calcul, lorsque l'on a observé l'abaissement de température que nous appellerons T produit par la dissolution des 50 grammes du mélange ; celui-ci est évidemment égal à l'abaissement t produit par la quantité x de chlorure de potassium, plus l'abaissement t' produit par la quantité (50 gr — x) de chlorure de sodium.

$$T = t + t'.$$

D'ailleurs, puisque 50 grammes de chlorure de potassium produisent un abaissement de 11°,4, la valeur de t sera donnée par la proportion

$$\frac{50}{11,4} = \frac{x}{t}, \qquad \text{d'où } t = \frac{x \times 11,4}{50},$$

de même $$\frac{50}{1,9} = \frac{(50 - x)}{t'}, \qquad \text{d'où } t' = \frac{(50 - x)\,(1,9)}{50}.$$

donc $$T = \frac{x \times 11,4}{50} + \frac{(50 - x)(1,9)}{50},$$

dont la résolution donne $x = \frac{50(T - 1,9)}{9,5}$, formule qu'il suffit de conserver pour résoudre ce genre de questions sans qu'il soit nécessaire de faire chaque fois le calcul qui précède.

Il suffit donc de déterminer la valeur de T, c'est-à-dire l'abaissement de température et de la porter dans cette formule pour savoir immédiatement la quantité de chlorure de potassium que renferment les 50 grammes de mélange soumis à l'essai. La quantité de chlorure de sodium s'en déduit ensuite par une simple soustraction.

La pratique de cette méthode ne présente d'ailleurs aucune difficulté. Dans une éprouvette graduée, on verse 200 grammes d'eau distillée dont on note la température au moyen d'un bon thermomètre ; on pèse 50 grammes du mélange bien finement pulvérisé, et on les projette dans l'eau distillée en hâtant la dissolution au moyen du thermomètre dont on se sert comme agitateur. Aussitôt que tout est dissous, on note la température, et la différence entre les deux nombres obtenus, l'un avant, l'autre après la dissolution, donne immédiatement l'abaissement de température T.

Cette méthode est due à Gay-Lussac.

DEUXIÈME MÉTHODE (SULFATES). — *Natromètre Pesier.* — Cet instrument a pour but de déterminer les proportions relatives de

soude et de potasse renfermées dans un mélange de sels de ces deux bases. Il est applicable au cas seulement où l'une et l'autre se trouvent à l'état de sulfates; mais on conçoit qu'il soit facile de se rapporter à cette condition d'une manière générale, en traitant par l'acide sulfurique et évaporant à sec la prise d'essai du mélange, que celui-ci consiste en alcalis libres, en carbonates ou même en chlorures et nitrates, tous ces sels se transformant dans ces circonstances en sulfates de potasse et de soude.

Le principe sur lequel M. Pesier a basé la construction de son instrument est celui-ci : Lorsqu'on prend un volume déterminé d'une solution saturée de sulfate de potasse, et qu'on y ajoute une certaine quantité de sulfate de soude, celui-ci se dissout en augmentant la densité de la solution proportionnellement à la quantité qui en est introduite. La dissolution devient apte en même temps à dissoudre une plus grande quantité de sulfate de potasse. Ce principe posé, l'appareil consiste dans un aréomètre gradué de telle façon qu'à chacune de ses divisions correspondent des proportions parfaitement établies de soude et de potasse. C'est à quoi l'on parvient de la manière suivante :

On prépare une dissolution de sulfate de potasse saturée à la température de 20°; on y plonge l'aréomètre, et on inscrit le zéro au point d'affleurement. Ce zéro indique que la solution est tout entière formée de sulfate de potasse, et ne renferme point de sulfate de soude. On prend ensuite 300 cent. cubes exactement de la solution saturée de sulfate de potasse, et on y ajoute 50 gr. de sulfate de soude pur et sec en poudre fine. On additionne également la liqueur d'une certaine quantité de sulfate de potasse en poudre destinée à maintenir l'état de saturation. Lorsqu'au bout d'un certain temps, la température restant constante à 20°, l'on reconnaît qu'il ne se dissout plus de sulfate de potasse, on plonge de nouveau l'aréomètre dans la liqueur, et l'on reconnaît que, la densité de celle-ci ayant notablement augmenté, le point d'affleurement de l'aréomètre est placé beaucoup plus bas que dans le premier cas. A ce nouveau point d'affleurement on marque 100. (En décrivant le mode d'emploi du natromètre Pesier, nous ferons comprendre comment ce chiffre indique que le sel soumis à l'essai est du sulfate de soude pur). Les points intermédiaires entre 0 et 100 sont déterminés par des expériences semblables exécutées sur des mélanges à proportions connues de sulfates de potasse et de soude.

Le natromètre étant construit, on en fait l'usage suivant. On

pèse 50 grammes du mélange à essayer lequel ne renferme que des sulfates de potasse et de soude. On le pulvérise finement, et on l'introduit dans un flacon de 500 grammes environ; on l'arrose avec 100 à 150 cent. cubes de solution saturée de sulfate de potasse; on jette sur un filtre qui laisse tomber la liqueur dans une éprouvette jaugée mesurant 300 cent. cubes. On lave ce filtre avec la solution saturée de sulfate de potasse jusqu'à ce qu'on ait complété exactement dans l'éprouvette ces 300 cent. cubes. On introduit ensuite l'aréomètre et on lit le degré auquel il affleure; le nombre placé en ce point indique combien le mélange analysé renfermait de sulfate de soude sur 100 parties. En effet, nous avons vu que le point 0 était déterminé par la saturation de la liqueur de sulfate de potasse, que le point 100 l'était au contraire par l'introduction dans les 300 cent. cubes de 50 grammes de sulfate de soude; si donc notre prise d'essai de 50 grammes était exclusivement formée de sulfate de potasse, la liqueur étant saturée, rien ne s'en sera dissous et l'aréomètre marquera 0. Si, au contraire, notre prise d'essai de 50 grammes était formée de sulfate de soude pur, il se produira la même élévation de densité qui s'est manifestée dans la graduation de l'instrument, et l'affleurement qui aura lieu au point 100 indiquera que notre mélange est pur, ou renferme 100 p. 100 de sulfate de soude. Entre ces deux points extrêmes que nous avons choisis comme exemples, il est facile de saisir la marche de l'instrument et de voir que le mélange renfermera, par exemple, 40 p. 100 de sulfate de soude et par suite 60 p. 100 de sulfate de potasse, lorsque l'affleurement aura lieu au point 40, etc.

La graduation marquée sur le natromètre ne convient, on le conçoit, que pour des expériences exécutées à la température exacte à laquelle a été faite cette graduation. Ce serait là un grave inconvénient, car il est fort difficile en pratique d'amener un liquide à une température déterminée. M. Pesier a su parer de la manière la plus heureuse à cet inconvénient; sur son natromètre se trouve une deuxième échelle, qu'on nomme *échelle des températures*, et qui est disposée de telle sorte que, la température du liquide étant notée, le point de l'échelle des centièmes en face duquel se trouve l'indication de cette température doit être pris pour le zéro. Si, par exemple, la température du liquide est de 16°, on lira le nombre placé en face de celui-ci sur l'échelle des centièmes; ce sera 4,1, par exemple, et ce nombre sera pris pour zéro; si donc l'aréomètre affleure à 28, au lieu de dire que l'échan-

tillon renferme 28 centièmes de sulfate de soude, on dira qu'il en renferme 28 — 4,1 = 23,9 p. 100. Il est facile d'ailleurs de saisir comment on a pu par l'expérience disposer cette échelle en vérifiant à quel point du natromètre se trouvait le zéro pour une température donnée. M. Pesier a construit des tables qui accompagnent son instrument et qui permettent de ramener de suite, d'après le degré vérifié, à l'état de soude caustique, de carbonate, de sulfate ou de chlorure, la quantité d'alcali renfermée dans le mélange.

ESSAIS DES ACIDES OU ACIDIMÉTRIE.

De même que les liqueurs acides titrées servent à déterminer la valeur des alcalis, de même les solutions titrées alcalines peuvent servir à déterminer la richesse d'un acide d'une concentration inconnue. Le principe dans les deux cas est le même, et le mode d'opérer présente la plus grande analogie. On peut préparer une liqueur titrée alcaline en dissolvant une quantité exactement pesée de carbonate de soude sec et pur dans l'eau distillée. Pour donner à cette liqueur une valeur rationnelle et constante, on pourra prendre 3gr,310 de ce carbonate et on le dissoudra dans 50 grammes d'eau. De cette façon, la liqueur renfermera par centimètre cube 1 dix-millième d'équivalent de carbonate de soude. Car celui-ci = 662,17, dont le demi-centième = 3,310 dissous dans 50 grammes d'eau, donne bien à la liqueur la valeur ci-dessus. Cette liqueur sera introduite ensuite dans une burette graduée. (Pour faire cette liqueur d'une manière plus facile, on pourra dissoudre 33gr,100 dans 500 grammes d'eau.)

Quel que soit ensuite l'acide à essayer, on en pèsera 2gr,5, par exemple ; on les placera dans un vase à saturation, en les étendant à peu près de leur volume d'eau ; on ajoutera quelques gouttes de teinture de tournesol bleu qui viceront immédiatement au rouge; puis versant goutte à goutte au moyen de la burette la solution alcaline, on s'arrêtera au moment précis où la liqueur acide sera revenue au bleu.

En lisant alors sur la burette le nombre de centimètres cubes employés à la saturation et le multipliant par 40, on saura combien il faut de dix-millièmes d'équivalent de carbonate de soude pour saturer 100 grammes de l'acide à essayer. Il sera dès lors facile d'en déduire la richesse en centièmes de cet acide.

S'agit-il, par exemple, d'acide sulfurique dont l'équivalent, à l'état monohydraté (SO^3,HO), est 612,5, on dira : Chaque centi-

mètre cube de la liqueur alcaline contient un dix-millième d'équivalent de carbonate de soude, et sature, par conséquent, un dix-millième d'équivalent d'acide sulfurique monohydraté, soit 0,06125. Donc 2gr,5 renferment autant de fois 0,06125 d'acide qu'on a employé de centimètres cubes, et 100 grammes en renferment 40 fois plus. Si, par exemple, il faut 35 cent. cubes de liqueur alcaline, on écrira :

$$35 \times 0^{gr},06125 = 2^{gr}.143.$$
$$2^{gr},143 \times 40 = 85,720.$$

Donc l'acide renferme 85,72 p. 100 d'acide SO^3,HO.

On opérera de même, quel que soit l'acide soumis à l'essai, en employant naturellement dans le calcul ci-dessus l'équivalent qui appartient à chacun d'eux. Au lieu de faire la prise d'essai de 2gr,5, il sera plus facile de peser 25 grammes, de compléter à l'eau distillée un volume de 100 cent. cubes, et d'en prendre le dixième pour l'essai.

ACÉTIMÉTRIE. — L'évaluation de la richesse des vinaigres du commerce qui peut être faite par la méthode précédente a été modifiée par MM. Reveil et Salleron, qui se sont proposé de rendre les appareils très-élémentaires. Leur acétimètre est basé sur le principe de la saturation du vinaigre acide par une solution alcaline, et sur le passage de la teinte rouge du tournesol à la teinte bleue que lui communiquent les alcalis. L'avantage du système de MM. Reveil et Salleron est de supprimer tous calculs et de n'exiger que deux appareils simples, une pipette jaugée marquant 4 cent. cubes et un tube de verre fermé par un bout sur lequel se trouvent les graduations. A la partie inférieure, un premier trait marque 0 ; il correspond exactement à un volume de 4 cent. cubes, c'est-à-direau volume de la pipette. Au-dessus de 0 sont marqués les degrés 1, 2, 3, etc., qui représentent la richesse du vinaigre, comme nous l'indiquerons tout à l'heure.

La liqueur alcaline dont font usage MM. Reveil et Salleron est une dissolution de borax dans l'eau, colorée par du tournesol, et rendue plus alcaline par une petite quantité de soude caustique. Les proportions en sont telles que 20 cent. cubes saturent exactement 4 cent. cubes d'acide sulfurique normal de Gay-Lussac ($100^{gr},SO^3,HO$ par litre).

C'est dans le tube gradué que s'effectue l'essai ; on mesure d'abord 4 cent. cubes du vinaigre à essayer avec la pipette, et on les laisse tomber dans le tube ; si celui-ci est bien gradué, ces 4 cent. cubes doivent occuper exactement le volume inférieur qui précède

le trait 0. Par-dessus, on verse alors une certaine quantité de la liqueur alcaline; celle-ci se colore immédiatement en rouge; on continue à verser et l'on remarque que la couleur rouge devient de plus en plus foncée; après une certaine addition de liqueur, les couches supérieures du liquide restent bleues, tandis que les couches inférieures sont encore rouges. On agite le mélange, en fermant le tube avec le doigt et en le retournant seus dessus dessous à plusieurs reprises. Après l'agitation, la teinte générale du mélange est uniforme, mais elle est devenue légèrement violacée; après une nouvelle addition de liqueur, cette couleur violette se prononce davantage; enfin il arrive un moment où quelques gouttes de plus amènent la teinte bleue violacée, signe auquel on reconnaît la neutralisation complète de l'acide contenu dans le vinaigre. On cesse alors de verser, et on lit quelle division correspond au niveau du liquide : celle-ci indique la richesse acide du vinaigre, c'est-à-dire la quantité d'acide acétique pur exprimée en centièmes. Ainsi, 8 degrés veulent dire qu'un hectolitre de vinaigre contient 8 litres d'acide acétique pur.

L'acétimètre ne porte que 25 degrés, et ne peut par suite servir à l'essai d'un vinaigre contenant plus de 25 p. 100 d'acide, à moins que l'on ait soin d'étendre celui-ci d'une proportion d'eau connue. Ainsi, quand on veut essayer un liquide dont l'acidité est supposée supérieure à 25°, il faut le couper avec 1, 2 ou 3 parties d'eau; en multipliant ensuite par 2, par 3 ou par 4 le degré indiqué par l'instrument, on trouve la richesse acide du liquide.

M. Mohr a fait connaître (*Technologist*, 1854, février), pour évaluer la richesse des solutions acides, un procédé qui consiste à dissoudre du chlorure d'argent dans l'ammoniaque en proportions déterminées pour le précipiter ensuite par l'addition de la liqueur acide. Ce procédé ne paraît pas présenter d'avantages qui puissent le faire préférer. Nous en dirons autant du procédé dans lequel M. Kieffer emploie le sulfate de cuivre ammoniacal comme liqueur alcaline. (*Ann. der Chemie*, 1855, mars.) Enfin M. Grandeau a récemment fait connaître un procédé dans lequel la richesse acide des solutions est déterminée d'après la quantité de carbonate de chaux qu'elles peuvent saturer. (*Journ. de pharmacie*, tome XXIV.)

ESSAIS DE CHLORE ET DES HYPOCHLORITES OU CHLOROMÉTRIE.

C'est à Gay-Lussac que nous devons le procédé par lequel on détermine habituellement dans les arts la valeur d'une solution

de chlore, ou bien d'un hypochlorite, ou chlorure décolorant.

On sait que lorsqu'on verse de l'eau chlorée dans une solution de sulfate d'indigo (solution d'indigo dans l'acide sulfurique), la couleur de ce corps est détruite, pourvu que la quantité de chlore soit suffisante. On conçoit d'ailleurs que la quantité d'indigo qui est détruite par une solution de chlore doit dépendre de la quantité de chlore qui est contenue dans cette dernière. Aussi la première méthode chlorométrique qui ait été proposée consistait à déterminer la concentration d'une solution de chlore par la quantité qu'elle pouvait décolorer d'une solution d'indigo à titre connu. Mais Gay-Lussac reconnut par la suite les inconvénients attachés à ce procédé, surtout à cause de l'altération que subit avec le temps la solution de sulfate d'indigo. Il dut alors recourir à d'autres substances capables de servir au même but, et inaltérables. Il choisit l'acide arsénieux. Le principe chimique sur lequel est fondé l'emploi de l'acide arsénieux est celui-ci :

L'acide arsénieux, AsO^3, se change en acide arsénique, AsO^5, lorsqu'il se trouve en contact avec de l'eau et du chlore, d'après l'équation :

$$AsO^3 + 2\,HO + 2\,Cl = AsO^5 + 2\,HCl.$$

L'équivalent de l'acide arsénieux étant 1236 et celui du chlore 443, on voit que pour peroxyder 1236 d'acide arsénieux il faut employer $443 \times 2 = 886$ de chlore.

La tendance de l'acide arsénieux à se suroxyder en présence du chlore est telle qu'elle rend nulle l'action du chlore sur les substances colorées. Ainsi, si l'on prend une solution d'acide arsénieux colorée par de l'indigo, on peut y verser impunément une solution de chlore sans que la décoloration ait lieu, tant qu'il reste de l'acide arsénieux ; mais la couleur de l'indigo, surtout si elle est faible, disparaît sur-le-champ par l'addition d'une goutte ou deux de solution de chlore, lorsque la métamorphose de l'acide arsénieux en acide arsénique a eu lieu complétement. C'est cette réaction qui se passe dans les essais chlorométriques.

Dans ce genre d'essai, on a pris pour terme de comparaison une solution aqueuse de chlore contenant un volume égal au sien de chlore gazeux, et l'on a opéré comme si l'on agissait en réalité sur un litre de ce gaz. Or on sait que celui-ci pèse 3gr,17 par litre. Si l'on cherche, en résolvant l'équation posée plus haut, quelle quantité d'acide arsénieux ce litre ou ces 3gr,17 de chlore peuvent transformer en acide arsénique, on trouve que cette quantité est égale à 4gr,439.

On pèse donc 4gr,439 d'acide arsénieux vitreux ; on le dissout à une température peu élevée dans une petite quantité d'acide chlorhydrique pur, on étend ensuite cette dissolution dans un volume d'eau qui représente exactement 1 litre, et l'on obtient alors une liqueur dont chaque centimètre cube contient 0gr,004439 d'acide arsénieux. Cette liqueur, d'après ce que nous venons de dire, est évidemment telle que, quelque volume qu'on en mesure, il faudra un volume égal de gaz chlore pour transformer en acide arsénique tout l'acide arsénieux qu'elle contient.

Pour vérifier le titre de la solution d'acide arsénieux, on en prend, par exemple, un volume de 10 cent. cubes ; on le verse dans un verre, et on le colore par un peu de sulfate d'indigo, puis on remplit une burette divisée en centimètres et demi-centimètres de liqueur normale de chlore, et on verse celle-ci peu à peu dans la dissolution arsénieuse : il faut que la décoloration de l'indigo se produise aussitôt qu'on a employé 10 cent. cubes de la burette.

On conçoit maintenant comment on peut procéder à un essai chlorométrique, et nous prendrons le cas le plus simple, celui d'une solution de chlore dans l'eau.

On mesurera exactement avec une pipette 10 cent. cubes de solution normale d'acide arsénieux qu'on versera dans un verre à large fond placé sur une feuille blanche de papier, et qu'on colorera en bleu avec quelques gouttes de sulfate d'indigo ; puis on prendra une burette graduée en centimètres cubes, on la remplira jusqu'au zéro avec la solution chlorée dont on cherche la concentration, et on versera celle-ci peu à peu dans le liquide arsenical. On s'arrêtera au point où l'on verra se produire la décoloration de l'indigo, et on lira sur la burette combien de centimètres cubes de solution chlorée ont été employés. Ce nombre correspond à 10 cent. cubes de liqueur arsénieuse ; or ces 10 cent. cubes ont dû être oxydés précisément par 10 cent. cubes de chlore ; donc le nombre de centimètres cubes trouvés renferme 10 cent. cubes de chlore. Soit A ce nombre de centimètres cubes, on écrira :

$$\frac{A}{10} = \frac{100}{x},\ x = \frac{1000}{A},$$

x sera le nombre de centimètres cubes de chlore renfermés dans 1000 cent. cubes de la solution.

De cet essai on peut, sans difficulté, passer à l'essai d'un hypochlorite de chaux. Gay-Lussac a fait l'observation que 10 grammes

de ce produit, aussi pur que possible, dissous dans 1 litre d'eau, donnent une solution dont le pouvoir décolorant est à peu près égal à celui de la liqueur normale de chlore contenant son propre volume de gaz. Dès lors il est facile de faire l'essai d'un chlorure et d'en établir le titre en centièmes de chlore. On prend 10 gr. du chlorure, en faisant un échantillon moyen si cela est nécessaire; on les broie avec le plus grand soin dans un mortier de verre ou de porcelaine vernie avec un peu d'eau qu'on décante dans un vase; on ajoute ensuite de l'eau sur le résidu, et on le broie de nouveau, puis on verse le tout dans le vase gradué; cette opération est répétée deux ou trois fois. On ajoute ensuite de l'eau jusqu'à ce qu'on ait 1 litre de solution qu'on rend homogène par l'agitation. On opère ensuite sur cette solution comme il vient d'être indiqué pour une solution de chlore gazeux. La marche de l'essai et le raisonnement sont identiques.

Gay-Lussac, pour simplifier autant que possible ce procédé, a dressé des tables qui suppriment tout calcul et indiquent immédiatement, en face du nombre de centimètres cubes de liqueur chlorée employée, la richesse de celle-ci. Il a imaginé de concert avec Collardeau, de graduer la burette, en y inscrivant, non plus les centimètres cubes, mais les résultats fournis par le calcul. L'instrument est alors connu sous le nom de *burette de graduation*.

Modifications.—Un grand nombre de modifications ont été proposées à la méthode que nous venons de décrire; mais parmi ces modifications, il en est peu qui doivent nous arrêter. Nous nous contenterons de les indiquer en quelques mots.

Nous insisterons seulement sur un tour de main proposé par M. Astley Price et qui fournit des résultats avantageux. Lorsqu'on dissout les 4gr,439 d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, il arrive quelquefois que l'ébullition étant trop prolongée, une partie de l'acide arsénieux passe à l'état de chlorure d'arsenic, se volatilise et par suite diminue le titre de la liqueur arsénieuse. M. Astley Paston Price pare à cet inconvénient de la manière suivante : il dissout dans la potasse aqueuse les 4gr,439 d'acide arsénieux, sursature par l'acide chlorhydrique, et termine enfin un litre de liqueur comme d'habitude. Le chlorure de potassium restant dans la solution n'exerce aucune influence sur les résultats. Ce procédé, d'une exécution aussi facile que rapide, met à l'abri de tous les dangers d'altération dans le titre de la liqueur normale.

On a proposé de substituer à l'acide arsénieux le protochlorure de mercure. Ce corps, insoluble dans l'eau, passe, au contact de

l'eau chlorée, à l'état de bichlorure soluble. En préparant donc des liqueurs normales de protonitrate de mercure et de sel marin, précipitant le mercure à l'état de protochlorure, et versant dans le vase où se trouve le précipité la solution chlorée, on pourra déterminer le titre de celle-ci, en s'arrêtant au moment précis où tout le protochlorure aura disparu.

M. Otto a proposé une méthode basée sur la transformation du protosulfate de fer en sulfate de sesquioxyde. Comme indice de saturation, il emploie le prussiate rouge de potasse, qui donne, en présence du sel de protoxyde, une coloration bleue qui disparaît lorsque tout le sel est passé à l'état de peroxyde.

M. Penot opère dans une solution alcaline d'acide arsénieux, et pour vérifier le moment où la réaction est terminée, c'est-à-dire où le chlore est en excès, il en prend de temps en temps une goutte qu'il dépose sur un papier ioduré amidonné. Celui-ci bleuit par suite de la mise en liberté de l'iode, sitôt que le chlore est en excès.

M. Shung a proposé l'emploi d'une solution à titre connu de protochlorure d'étain.

M. Schabus exécute l'essai chlorométrique en versant l'hypochlorite dans une solution de protosulfate de fer, et dosant ensuite au moyen d'une solution titrée de bichromate de potasse la quantité de métal restée à l'état de protosel.

ESSAI DE L'ACIDE SULFUREUX ET DES SULFITES.

Plusieurs procédés peuvent être employés pour doser par les volumes l'acide sulfureux et les sulfites; nous nous contenterons d'en indiquer deux. Le premier est basé sur l'action réductrice que l'acide sulfureux exerce sur l'acide chromique en présence surtout de l'acide chlorhydrique, $2CrO^3 + 3SO^2 = Cr^2O^3 + 3SO^3$. Cette réaction permet, ainsi que M. Streng l'a proposé, de doser l'acide sulfureux au moyen d'une solution titrée de bichromate de potasse.

L'équation précédente montre que 2 équivalents de $KO,2CrO^3 = 3690$ oxydent et changent en acide sulfurique 3 équivalents de $SO^2 = (400 \times 3) = 1200$. En ramenant à l'unité ces nombres par la proportion $\frac{3690}{1200} = \frac{1}{x}$, on voit que 1 de bichromate oxyde 0,325 d'acide sulfureux.

Cela étant, dans la solution du sulfite on versera d'abord de l'acide chlorhydrique, un peu de colle d'amidon, et de l'iodure

de potassium; puis on ajoutera la solution titrée de bichromate de potasse, et l'on s'arrêtera au moment précis où le bichromate ayant achevé son action sur l'acide sulfureux attaque l'iodure de potassium, de manière à mettre en liberté l'iode qui colore immédiatement l'amidon; tel est l'indice de saturation. La liqueur de bichromate de potasse étant faite de manière que, par exemple, 10 grammes de ce sel soient dissous dans 1 litre de liquide, on saura, par une simple proportion, la quantité de bichromate employée et la quantité d'acide sulfureux correspondante.

M. Péan de Saint-Gilles a fait récemment connaître, pour le dosage des sulfites, une méthode qu'il a généralisée ensuite et appliquée aux hyposulfites, iodures, cyanures, etc., à tous les composés enfin capables d'être oxydés d'une manière nette et facile par une solution de permanganate de potasse. Elle est basée sur ce fait que le caméléon transforme les sulfites en sulfates très-nettement dans une solution alcaline, en leur abandonnant 1 équivalent d'oxygène par chaque équivalent d'acide. L'acide permanganique passe alors à l'état de protoxyde et de peroxyde de manganèse en même temps que la liqueur se décolore, de telle sorte que si l'on ramène tout le manganèse à l'état de protoxyde, MnO, il est facile de déduire de la quantité de permanganate employée la quantité d'oxygène cédée, et par suite la quantité de sulfite sulfatisée.

On emploie pour cela deux solutions; la première est faite de 25 grammes environ de permanganate de potasse cristallisé pour 1 litre d'eau; on en détermine la richesse exacte en évaluant quelle quantité d'oxygène elle peut abandonner. Pour faire cette détermination, M. Péan de Saint-Gilles se sert de l'oxalate neutre d'ammoniaque, sel non hygroscopique, facile à purifier, et qui, au sein d'une liqueur acidulée par l'acide sulfurique, est très-nettement décomposé par le permanganate qu'il décolore, et ramène à l'état de protoxyde de manganèse, tandis que l'acide oxalique absorbe un équivalent d'oxygène, d'après l'équation :

$$C^2O^3,HO + O = C^2O^4 + HO.$$

Une fois faite la solution de permanganate, on pèse 1 gramme, par exemple, d'oxalate neutre d'ammoniaque; on le dissout dans l'eau, on acidule par l'acide sulfurique, on chauffe légèrement et l'on ajoute de la solution de caméléon jusqu'à ce que la couleur violette caractéristique de celui-ci cesse de disparaître. On lit alors le volume employé, soit, par exemple, 18 cent. cubes : 1 équivalent d'oxalate neutre, $C^2O^3,NH^4O,HO = 897,5$, absorbe

1 équivalent d'oxygène $=100$, c'est-à-dire le cinquième de ce qu'abandonne $Mn^2O^7,KO = Mn^2O^2 + O^5$; on saura dès lors combien il a fallu d'oxygène pour oxyder le poids d'oxalate en écrivant : $\frac{897,5}{100}=\frac{1}{x}$, $x = 0^{gr},112$. Donc les 18 cent. cubes de liqueur ont abandonné $0^{gr},112$ d'oxygène. On en déduit immédiatement la quantité d'oxygène que peut fournir le litre, en écrivant :

$$\frac{18}{112}=\frac{1000}{x},\ x=6^{gr},222.$$

La deuxième liqueur est une solution titrée de protosulfate de fer, contenant 100 grammes de cristaux purs et 100 cent. cubes d'acide sulfurique par litre.

Au moyen de ces deux liqueurs, on opère de la manière suivante : on pèse 1 gramme, par exemple, du sulfite à essayer ; on le dissout dans l'eau, on rend la liqueur alcaline par l'addition d'une certaine quantité de carbonate de soude, puis on y verse un excès de la solution titrée de permanganate. Les premières portions sont immédiatement décolorées, et l'on continue jusqu'à ce que la liqueur reste colorée en rouge intense.

A ce moment, on acidule la liqueur par quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on ajoute un volume de la solution de fer connu et suffisant pour décolorer l'excès de permanganate, et dissoudre, en le ramenant à l'état de protoxyde, le peroxyde de manganèse qui s'est formé dans la réaction. Cela fait, on ajoute de nouveau du permanganate jusqu'à ce qu'une goutte ne se décolore plus et communique à la liqueur la teinte rose caractéristique. On évalue le résultat en lisant sur la burette le volume total du permanganate employé, duquel on retranche simplement la quantité décolorée par le sulfate de fer, quantité que l'on connaît puisque l'on a pris préalablement le titre de la solution ferreuse.

Supposons qu'il s'agisse de sulfite de soude, qu'on en ait pesé 1 gramme, et qu'il ait fallu employer pour l'oxyder 12 cent. cubes de la solution de permanganate. On sait immédiatement, par la proportion $\frac{1000}{6^{gr},222}=\frac{12}{x}$, que ces 12 cent. cubes équivalent à $0^{gr},074$ d'oxygène. Or 1 équivalent de sulfite de soude pur et sec ($SO^2NaO = 787$) exige un équivalent d'oxygène $=100$. On écrira donc $\frac{O=100}{SO^2\,NaO=787}=\frac{0^{gr},074}{x}$, $x=0^{gr},582$. Donc le sel analysé renferme par gramme 0,582 de sulfite pur et sec, c'est-à-dire 58,2 pour 100.

ESSAI DES HYPOSULFITES.

L'emploi considérable que la photographie fait aujourd'hui de l'hyposulfite de soude a donné une certaine importance au mode d'essai suivant dont le commerce est redevable à MM. Fordos et Gélis. Il est basé sur ce fait que lorsqu'on ajoute à la solution d'un hyposulfite alcalin de l'iode solide ou mieux dissous dans l'alcool, celui-ci est absorbé en fournissant une liqueur incolore dans la proportion d'un équivalent d'iode pour 2 d'acide hyposulfureux. Cela posé, le mode d'essai est des plus simples. On pèse une certaine quantité d'iode, 40 grammes, par exemple, que l'on dissout dans 1 litre d'alcool (cette liqueur se conserve sans altération); on pèse 1 gramme de l'hyposulfite à essayer, on le dissout dans l'eau, et l'on verse peu à peu la solution iodée tant que la liqueur reste incolore ; on s'arrête sitôt qu'apparaît la coloration jaune de l'iode, et on lit le volume employé, soit 12 cent. cubes; en posant la proposition $\frac{1000}{40} = \frac{12}{x}$, $x = 0{,}480$. On voit que ces 12 cent. cubes renferment 0gr,480 d'iode; l'équivalent de l'hyposulfite de soude cristallisé pur étant $(S^2O^2NaO,5HO) = 1549{,}5$, on saura la quantité de sel pur et sec contenue dans le poids de 1 gramme, en écrivant

$$\frac{2(S^2O^2NaO,5HO)=3099}{I=1586} = \frac{x}{0,480},\ x = 0^{gr},958.$$

D'où l'on conclut que le sel à analyser renferme 95,8 pour 100 d'hyposulfite pur et sec.

Remarque.—L'iode est également absorbé par les sulfites qu'il transforme en sulfates en décomposant l'eau, de telle sorte que le procédé serait inapplicable au cas où l'hyposulfite à analyser renfermerait du sulfite ; il ne peut être employé que pour évaluer la richesse d'un hyposulfite renfermant de l'eau, des sulfates, chlorures, etc.

On pourrait également analyser les hyposulfites d'après la méthode de M. Péan de Saint-Gilles, en se basant sur ce que chaque équivalent d'hyposulfite, au contact du permanganate, absorbe exactement 4 équivalents d'oxygène; mais, dans ce cas encore, il faudrait que l'hyposulfite ne fût pas mélangé de sulfite.

ESSAI DES SULFATES.

L'acide sulfurique contenu dans les sulfates solubles peut être déterminé au moyen des volumes.

M. Levol a résolu le problème d'une manière très-simple, en se basant sur ce fait que lorsqu'une solution contient à la fois un sulfate et un iodure solubles et qu'on y ajoute goutte à goutte une solution d'azotate de plomb, le sulfate de plomb blanc se précipite en premier, et la coloration jaune du précipité d'iodure de plomb n'apparaît que lorsque le sulfate lui-même a été entièrement précipité. Il dissout la prise d'essai du sulfate dans l'eau; si le liquide est acide, il le neutralise avec un peu de carbonate de magnésie (magnésie blanche), puis il y ajoute peu à peu assez d'iodure de potassium pour qu'une goutte de solution de nitrate de plomb puisse produire au point de contact une coloration jaune qui disparaît par l'agitation. Il procède ensuite à l'addition de la solution de nitrate de plomb, en ayant soin d'agiter continuellement, et poursuit l'opération jusqu'à ce qu'une goutte de la solution de nitrate de plomb produise une coloration jaune permanente. A ce moment, tout l'acide sulfurique a été précipité.

On comprend que ce procédé peut encore servir à la détermination de l'acide sulfurique, non-seulement dans les sulfates neutres, mais aussi dans les sulfates acides et dans les mélanges d'acide sulfurique avec d'autres acides ne donnant pas de sels insolubles avec l'oxyde de plomb. Seulement, dans le cas de composés acides, il sera toujours nécessaire de saturer avec la magnésie carbonatée.

La liqueur titrée adoptée par M. Levol pour les essais des sulfates est une solution de nitrate de plomb contenant 0gr,04113 de ce sel pour chaque centimètre cube. Cette solution se fait en dissolvant 41gr,130 de nitrate de plomb pur dans de l'eau, de façon à avoir 1 litre de solution. Chaque centimètre cube de cette solution correspond à 0gr,010 d'acide sulfurique anhydre. Ainsi, en multipliant le nombre des centimètres cubes employés dans une expérience par la quantité d'acide sulfurique 0,010, on aura immédiatement la proportion d'acide sulfurique contenue dans la mesure ou dans le poids de la substance qu'on a soumise à l'essai. Quant à la concentration de la solution d'iodure de potassium qu'on ajoute à la solution du sulfate à essayer, M. Levol donne la préférence à celle qui renferme 10 p. 100 d'iodure.

M. Schwartz d'un côté, M. Mohr d'un autre, ont fait connaître chacun un procédé pour doser les sulfates par les liqueurs titrées; mais ces deux méthodes sont tellement compliquées qu'il serait plus avantageux de faire l'analyse directe en précipitant l'acide

sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et pesant. Aussi, ne nous arrêterons-nous pas à les décrire.

ESSAI DES NITRATES.

Nous avons déjà vu que l'essai alcalimétrique peut être appliqué aux essais des nitres, car le nitrate de potasse ou de soude calciné avec du charbon se change en carbonate, tandis que les sels qui se trouvent mêlés au nitrate ne sont pas altérés par cette opération.

On doit à M. Pelouze une autre méthode. Le principe qui sert de base à ce procédé est l'action que les nitrates de potasse ou de soude (les seuls que l'on ait à essayer) exercent sur le protochlorure de fer en présence de l'acide chlorhydrique en excès, et par laquelle le protochlorure de fer se change en sesquichlorure. La réaction s'exprime ainsi :

$$6(FeCl) + KO,AzO^5 + 4(HCl) = 4(HO) + KCl + AzO^2 + 3(Fe^2Cl^3).$$

Ainsi, 6 équivalents de fer $=$ 2100 exigent 1 équivalent de nitrate de potasse $=$ 1,264, pour être amenés au maximum, ou en réduisant à d'autres termes, par une proportion simple, 2 grammes de fer exigent 1gr,204 de nitrate pur. Si donc on dissout 2 grammes de fer pur dans l'acide chlorhydrique en excès, en y ajoutant ensuite 1gr,204 de nitrate de potasse, si ce sel est pur on trouvera tout le fer changé, après la réaction, en sesquichlorure ; si, au contraire, le nitrate est impur (par la présence de sulfates, chlorures, carbonates, etc.), une partie du fer se trouvera encore à l'état de protochlorure. Pour déterminer la proportion de ce dernier après la réaction du nitre, on emploie le permanganate de potasse. Supposons qu'on ait une dissolution de ce sel à un degré de concentration tel qu'il soit nécessaire d'en employer 30 cent. cubes pour suroxyder 1 gramme de fer à l'état de protosel [1], et que, pour terminer la suroxydation du fer dans un essai de nitre, il ait été nécessaire d'en employer 5 cent. cubes, on trouvera facilement à combien de grammes de fer correspond cette quantité de solution par la proportion suivante :

$$\frac{30^{cc} \text{ de solution}}{1^{gr} \text{ de fer}} = \frac{5^{cc}}{x}, \quad x = 0^{gr},166.$$

Cette quantité de fer n'a pas été oxydée par le nitrate de potasse et doit être retranchée du poids de 2 grammes. On aura donc

[1] Voir pour les détails de l'opération l'essai de fer par la méthode Margueritte, p. 428.

$2{,}000 - 0{,}1666 = 1{,}8334$, poids du fer suroxydé par le nitrate. Maintenant, puisque 2 grammes de fer correspondent à 1gr,204 de nitre pur, on trouve, par la proportion,

$$\frac{2}{1{,}204} = \frac{1{,}833}{x}, \quad x = 1{,}1037,$$

et on déduit le titre centésimal du nitre par la proportion suivante :

$$\frac{1{,}204}{1{,}1037} = \frac{100}{x}, \quad x = \frac{110{,}37}{1{,}204} = 91{,}67.$$

Ainsi ce nitre contiendra :

Nitrate de potasse pur	91,67
Sels étrangers	8,33
	100,00

On comprend aisément que cette méthode d'analyse est applicable non-seulement au nitrate de potasse, mais aussi au nitrate de soude. Si on avait à essayer ce sel, il faudrait peser une prise d'essai qui ne serait plus 1,204, mais 1,010, quantité qui est, elle aussi, capable de suroxyder 2 grammes de fer.

Il est encore facile de comprendre que cet essai ne pourrait servir à déterminer le titre d'un mélange de nitrate de potasse et de nitrate de soude.

Remarque.—On emploie en France, dans les poudreries et les raffineries de salpêtre du gouvernement, un procédé très-rapide, mais qui ne donne qu'un titre approximatif. Il est basé sur ce fait qu'une solution saturée de salpêtre pur versée sur une certaine quantité d'un salpêtre à examiner dissout encore les impuretés que renferme celui-ci, mais sans dissoudre de quantités sensibles de salpêtre. On pèse 500 grammes, par exemple, du salpêtre à essayer, on le pulvérise finement, puis on le place sur un filtre et on l'arrose à plusieurs reprises avec une solution de salpêtre pur saturée à la température ambiante. Après deux ou trois lavages de ce genre, l'opération est terminée ; on laisse egoutter, puis on fait sécher et l'on pèse : la perte éprouvée par les 500 grammes indique la quantité de matières enlevées par la solution de nitrate, et par suite la quantité de matières étrangères.

ESSAI DES BORATES.

L'essai des borates, et principalement du borate de soude au moyen des liqueurs titrées, est sensiblement identique à l'essai

alcalimétrique. Il est basé sur ce fait que l'addition de l'acide sulfurique à une solution de borate détermine la formation d'un sulfate soluble et la mise en liberté de l'acide borique, lequel n'agit sur la teinture bleue de tournesol qu'à la façon de l'acide carbonique, c'est-à-dire en donnant une coloration *rouge vineux*, tandis que l'acide sulfurique lui communique la teinte *pelure d'oignon* caractéristique.

Cela posé, il est facile de concevoir la marche du procédé.

On prend un certain poids, 5 grammes, par exemple, du borate à essayer, on le dissout dans quelques centimètres cubes d'eau distillée que l'on verse dans un vase à saturation; on introduit dans la liqueur quelques gouttes de teinture bleue de tournesol, puis on ajoute goutte à goutte, au moyen de la burette graduée, l'acide sulfurique normal dont Gay-Lussac a fixé la composition pour l'alcalimétrie. Les premières gouttes d'acide sulfurique mettent en liberté l'acide borique qui colore le tournesol en rouge vineux; l'essai se maintient en cet état jusqu'au moment où toute la base du borate se trouvant saturée par l'acide sulfurique une goutte en excès vient colorer le tournesol en rouge pelure d'oignon. L'essai est alors terminé.

Supposons que pour 5 grammes de borate il ait fallu employer 44 divisions de la burette, c'est-à-dire 22cc. Nous savons que chaque litre de cet acide renferme 100 grammes d'acide monohydraté ($SO^3,HO = 612,5$); que, par conséquent, chaque centimètre cube en renferme 0gr,100. D'ailleurs l'équivalent de l'acide borique anhydre $Bo^6 = 872,41$ nous saurons donc de suite combien d'acide borique a été mis en liberté, en posant la proportion :

$$\frac{612,5 \text{ (éq. de } SO^3,HO)}{872,4 \text{ (éq. de } Bo^6)} = \frac{0^{gr},100 \times 22 \text{ (quant. de } SO^3\,HO \text{ employée)}}{x \text{ (quantité de } Bo^6)}$$

$$x = \frac{2^{gr},2 \times 872,4}{612,5} = 3^{gr},1.$$

Donc 5 grammes du borate à essayer renferment 3gr,1 d'acide borique anhydre, et par suite 100 grammes en renferment $3^{gr},1 \times 20 = 62$.

ESSAI DE L'ACIDE ARSÉNIEUX ET DES ARSÉNITES.

M. Bussy a fait connaître un procédé pour doser l'acide arsénieux libre ou combiné au moyen des liqueurs titrées.

Le réactif dont il fait usage est le permanganate de potasse dont

M. Margueritte a le premier signalé l'emploi dans son Mémoire sur les essais de fer, et qu'on a depuis appliqué dans un grand nombre de circonstances.

Lorsqu'on verse une dissolution de permanganate de potasse dans une dissolution d'acide arsénieux, le réactif lui cède une portion de son oxygène et le fait passer à l'état d'acide arsénique. Par cette décomposition, le permanganate se décolore, et sa coloration caractéristique ne devient permanente que lorsque tout l'acide arsénieux contenu dans la liqueur a été ainsi suroxydé.

On prend pour liqueur type, c'est-à-dire servant à titrer le permanganate de potasse, une solution d'acide arsénieux au millième, c'est-à-dire contenant 1 gramme d'acide par litre. Celle-ci est faite en dissolvant l'acide arsénieux comme dans l'essai chlorométrique [1]. La solution de permanganate de potasse doit être étendue de telle façon qu'il en faille environ 15 cent. cubes pour oxyder 10 cent. cubes de liqueur arsenieuse.

Cela posé, lorsqu'on veut essayer un composé arsenieux quelconque, on en dissout 1 gramme soit dans l'eau, soit dans l'acide chlorhydrique, et l'on achève un litre de liqueur. On prélève 10 cent. cubes de celle-ci au moyen de la pipette graduée, on les laisse tomber dans un vase à saturation; on y ajoute 100 cent. cubes d'eau et 5 cent. cubes d'acide chlorhydrique, puis on verse goutte à goutte, au moyen de la burette graduée, la quantité de permanganate de potasse titré nécessaire pour que la coloration caractéristique rouge de celui-ci ne disparaisse plus.

On lit sur la burette le nombre de divisions employées. Supposons qu'il soit égal à 10 cent. cubes; sachant, d'autre part, que pour 10 cent. cubes de liqueur arsénieuse au millième, c'est-à-dire pour $0^{gr},010$ d'acide arsénieux, il a fallu 15 cent. cubes, par exemple, du même permanganate, on écrira la proportion :

$$\frac{15^{cc}}{0^{gr},010}=\frac{10^{cc}}{x},\ x=0^{gr},006,$$

c'est-à-dire que 10 cent. cubes de la liqueur à essayer renferment $0^{gr},006$ d'acide arsénieux pur, que le litre, par suite, en contient $0^{gr},600$, et que par conséquent 1 gramme de matière renferme $0^{gr},600$, que celle-ci par suite est riche en acide arsénieux à 60 pour 100.

ESSAI DES CHLORURES.

On sait que si l'on verse une solution de nitrate d'argent dans

[1] Voir page 404.

la solution d'un chlorure, on obtient un précipité de chlorure d'argent, blanc, caillebotté. La composition de ce corps est représentée par 1 équivalent d'argent $=1350$ et 1 équivalent de chlore $=443$. Il se réunit d'ailleurs par l'agitation en flocons lourds qui tombent facilement au fond du liquide, et laissent celui-ci assez limpide pour qu'on puisse reconnaître si une nouvelle addition de nitrate d'argent y produit encore un précipité.

On comprend comment on peut déterminer le chlore à l'état de chlorure dans une solution. On fait une dissolution de 1 gramme d'argent dans l'acide nitrique pur, et on étend la solution de manière à avoir 1 litre de liquide. Chaque centimètre cube contient 1 milligramme d'argent. On prend, d'un autre côté, 10 cent. cubes, par exemple, de solution de chlorure, et on y verse la solution de nitrate d'argent avec une burette graduée. On s'arrête au point où une nouvelle goutte de liquide argentifère ne produit plus de précipité. On lit le nombre de centimètres cubes employés, et on sait tout de suite combien de milligrammes d'argent ont été précipités, et partant combien de chlore était contenu dans les 10 cent. cubes de solution de chlorure. Supposons qu'on ait dû verser 25 cent. cubes de solution de nitrate d'argent, ou en d'autres termes 25 milligrammes d'argent, on établit la proportion.

$$\frac{1350\ (\text{1 éq. d'argent})}{443\ (\text{1 éq. de chlore})}=\frac{0,025}{x},\ x=0,0082.$$

Ainsi, ce liquide contient $0^{gr},0082$ dans 10 cent. cubes, et $0^{gr},820$ dans 1 litre.

Il est facile de comprendre que toutes les fois qu'il s'agit d'une solution ne contenant qu'un seul chlorure (de potassium, de sodium, etc.), sans mélange d'autres sels précipitables par le nitrate d'argent, la connaissance de la teneur en chlore conduit immédiatement à connaître la quantité du chlorure contenue dans un volume donné de solution.

Ainsi, si la solution renferme du chlorure de sodium, on se rappellera que son équivalent est 730 contenant 443 de chlore et 287 de sodium, et par suite, dans le cas présent, on résoudra la proportion suivante :

$$\frac{443}{730}=\frac{0,820}{x},\quad x=1^{gr},351.$$

Au lieu d'opérer directement avec une solution d'argent au millième, on préfère souvent approximer d'abord l'essai avec une liqueur plus concentrée pour le terminer ensuite avec une solution plus étendue.

La première solution s'appelle *solution normale d'argent :* elle se prépare en dissolvant 10 grammes d'argent chimiquement pur dans l'acide nitrique, et étendant avec de l'eau la solution jusqu'à ce qu'on ait un volume de 1 litre. Chaque centimètre cube de cette solution contient 0gr,010 d'argent. On commence l'essai avec cette solution ; pour le compléter et précipiter les dernières traces de chlore, on se sert de la liqueur dite *décime*, qui se prépare en étendant une mesure quelconque de liqueur normale dans 9 fois son volume d'eau distillée. Cette liqueur contient dans 1 cent. cube 0gr,001 d'argent.

Dans ce genre d'essai, l'on éprouve quelques difficultés à apprécier le point auquel la précipitation du chlore par l'argent est arrivée à son terme ; le précipité produit par les dernières traces de chlorure ne se montre plus que comme un nuage blanc, qui ne se dépose que lentement et qui oblige l'essayeur à secouer le liquide pendant quelque temps. Aussi ces essais se font-ils toujours dans des flacons qu'on peut boucher à l'émeri, et qui se prêtent à une agitation prolongée et facile.

Pour éviter cette difficulté, M. Levol a proposé de mêler à la solution de chlorure qu'on essaye un peu de phosphate de soude. Ce sel a la propriété de précipiter les sels d'argent en phosphate d'une couleur jaune bien tranchée ; de plus, l'expérience a prouvé que tant qu'il y a du chlorure non encore décomposé, le phosphate d'argent ne se précipite pas.

Ainsi quand, dans un essai de chlorures, on arrive au point où une goutte de solution argentifère produit un précipité jaune, on est sûr que la précipitation du chlore est complète.

M. Mohr a dernièrement indiqué l'emploi d'autres sels donnant avec les sels d'argent des précipités plus colorés que n'est le phosphate d'argent : tels sont l'arsénite de soude et le bichromate de potasse, par exemple.

ESSAI DES BRÔMURES.

M. Figuier[1] a proposé de doser le brôme contenu à l'état de brômure dans un liquide par une liqueur titrée de chlore. L'addition de l'eau chlorée à un liquide contenant un brômure y détermine immédiatement une coloration jaune, produite par la dissolution du brôme qui se trouve isolé ; mais cette coloration disparaît bientôt par l'ébullition ; elle reparaît par l'addition de

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, III, XXXIII, 303.

l'eau de chlore, pourvu qu'il reste encore du brômure à décomposer. Le point où on doit s'arrêter est celui où une nouvelle goutte d'eau de chlore ne produit plus de coloration. La quantité de liquide chloré employée donne par le calcul la quantité de brôme contenue dans le liquide essayé.

On titre la solution de chlore en cherchant combien il en faut pour chasser tout le brôme d'une solution d'un brômure, par exemple de brômure de sodium d'une richesse connue et faite avec une quantité pesée de sel dissoute dans un volume déterminé d'eau. Il faut que le liquide qu'on soumet à cet essai ne contienne ni oxydes de fer ou de manganèse, ni iode.

ESSAI DES CYANURES ET PRUSSIATES.

ESSAI DES CYANURES SIMPLES. Le procédé que nous allons décrire est dû à MM. Fordos et Gélis.

Le réactif sur lequel ils ont fixé leur choix est l'iode. Si on fait une dissolution de cyanure de potassium, et si on y ajoute une solution d'iode, on voit cette dernière se décolorer. Chaque équivalent de cyanure de potassium se combine à 2 équivalents d'iode; pour former 1 équivalent d'iodure de potassium et 1 équivalent d'iodure de cyanogène, d'après l'équation :

$$CyKg + 2I = KI + CyI.$$

Cette réaction est très-nette. Elle se manifeste instantanément et ses produits sont assez stables pour que leur décomposition ne porte pas d'irrégularités dans la marche de l'opération.

MM. Fordos et Gélis se sont assurés que la plupart des corps étrangers qui se trouvent dans le cyanure de potassium du commerce n'ont aucune action sur l'iode; en second lieu, qu'on peut facilement empêcher que les carbonates, les bases caustiques et les sulfures n'exercent leur action sur ce corps et ne compliquent les résultats. La solution d'iode qui sert de liqueur d'épreuve doit être titrée. Pour cela, on dissout de 20 à 30 grammes d'iode dans 1 litre d'alcool à 23°. Comme l'iode peut être impur, il est utile de titrer cette solution, ce qui se fait en dissolvant dans l'eau 1 gramme d'hyposulfite de soude pur cristallisé, et cherchant combien de volumes ou de divisions de la burette sont absorbés par ce poids d'hyposulfite. Par un calcul identique à celui que nous avons exposé au dosage des hyposulfites, on verrait que le volume de solution nécessaire pour obtenir cet effet contient $0^{gr},510$ d'iode.

On pèse 5 grammes de cyanure de potassium, et on les dissout dans l'eau : la solution est amenée au volume d'un demi-litre. On prélève 50 cent. cubes de cette solution au moyen d'une pipette ; on porte ce volume de liquide, contenant 0gr,5 de cyanure, dans un ballon, et on y verse encore 1 litre et demi d'eau et 1 dixième de litre d'eau chargée d'acide carbonique (eau de Seltz). Le ballon est placé au-dessus d'une feuille de papier blanc ; au moyen de la burette, on y verse la solution titrée d'iode. On s'arrête quand on voit la teinte jaune dénotant l'excès de l'iode.

Supposons que l'essai par l'hyposulfite de soude ait fait voir qu'un gramme de ce sel exige 20 cent. cubes, nous dirons que ceux-ci contiennent 0gr,51 d'iode.

La pipette renfermant les 50 cent. cubes de solution de cyanure contient 0,5 de ce sel; supposons qu'elle ait absorbé 60 cent. cubes de cette liqueur, on trouvera facilement la quantité d'iode par la proportion $\frac{20}{60}=\frac{0,5}{x}$, $x=\frac{120\times 0,5}{4}=1^{gr},5$.

Or, si 0,5 de cyanure absorbent 1,5 d'iode, 1 gramme devra en absorber 3,0.

Maintenant, puisque 2 équivalents d'iode $=3172$ correspondent à 1 équivalent $=652$ de cyanure de potassium, on trouve, par une simple proportion, combien de cyanure représentent les 3 grammes d'iode employés :

$$\frac{3172}{658}=\frac{3}{2}, \quad x=0,769.$$

Ainsi, ce cyanure contenait 769 millièmes de cyanure pur et 231 d'impuretés.

L'addition de l'eau chargée d'acide carbonique a pour but de convertir les carbonates alcalins en bicarbonates, qui sont sans action sur l'iode.

Si le cyanure contient des sulfures, on observe qu'après la réaction le liquide est louche. MM. Fordos et Gélis conseillent, dans ce cas, de répéter l'analyse en éliminant d'abord les sulfures. Pour cela, on dissout les 5 grammes de cyanure dans un peu d'eau, puis on y ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfate de zinc. Il se forme un précipité de sulfure de zinc et un peu de cyanure de zinc ; mais celui-ci reste en solution dans l'excès de cyanure. On n'a plus alors qu'à filtrer, compléter avec l'eau le volume d'un demi-litre, et procéder à l'essai comme il a été dit.

M. Liebig a fait connaître un procédé dont nous nous contenterons d'indiquer le principe ; il est basé sur ce fait que si l'on ajoute à une solution de cyanure de potassium renfermant un chlorure soluble du nitrate d'argent, il ne se forme de précipité que lorsque tout le cyanure est entré dans la combinaison double, $C^2AzK + C^2AzAg$. Au moyen d'un calcul simple, on arrive, par ce moyen, à établir la richesse d'un cyanure [1].

ESSAI DES CYANURES DOUBLES DE FER (PRUSSIATES). — Plusieurs méthodes ont été proposées pour évaluer la richesse d'un prussiate jaune ou rouge. Nous nous contenterons d'en décrire une qui, basée sur l'emploi de ce réactif précieux, le permanganate de potasse dont nous nous sommes déjà servis, semble à la fois précise et d'une exécution facile. Elle suppose que le sel à examiner ne renferme pas de sulfite, hyposulfite, protosel de fer, etc., en un mot, aucun des composés capables de réduire le caméléon en se décolorant.

Si dans une dissolution de prussiate jaune de potasse acidulée par l'acide chlorhydrique [2] on verse du permanganate de potasse, on obtient une solution dans laquelle on n'a plus que du prussiate rouge de potasse. Si ce changement se fait dans un liquide étendu qui ne contienne pas plus de 0gr,2 de prussiate jaune sur 200 ou 300 cent. cubes de liquide, on peut très-facilement reconnaître le passage d'un composé à l'autre, et le terme de la réaction par la coloration subite du liquide jusqu'alors jaunâtre par la teinte rouge bien marquée du permanganate de potasse.

Essai du prussiate jaune. — Pour cet essai, il faut avoir deux solutions titrées : une de prussiate jaune, l'autre de permanganate de potasse.

La solution de prussiate jaune se fait en dissolvant dans l'eau 20 grammes de prussiate de potasse jaune, pur, bien cristallisé et sec ; la solution doit avoir le volume d'un litre. Chaque centimètre cube contient donc 0gr,020 de sel.

La solution de permanganate de potasse doit être faite à un tel degré de concentration qu'une burette soit plus que suffisante pour oxyder 10 centimètres de solution de prussiate de potasse. On commence par titrer la solution de permanganate de potasse au moyen de prussiate jaune de potasse bien pur. Pour cela, on mesure avec une pipette 10 cent. cubes de solution de ce sel (con-

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Janvier 1851.

[2] *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Mai 1851.

tenant 0gr,2 de prussiate); on les étend dans 250 cent. cubes d'eau environ, et on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique; on place le verre dans lequel on opère sur un papier blanc, et on y verse, en agitant continuellement, la solution de caméléon minéral au moyen de la burette, jusqu'à ce que le liquide soit manifestement rouge. On note combien de divisions de la burette ont été nécessaires.

D'après cela, pour faire un essai de prussiate jaune impur, on en pèse 5 grammes; on les dissout dans l'eau avec de l'acide chlorhydrique, et on porte la solution à 250 cent. cubes de volume. On prend 10 cent. cubes de cette solution contenant 0gr,2 de prussiate impur, et on essaye par la liqueur titrée de permanganate de potasse, en notant le nombre des divisions employées.

Supposons que, dans le premier essai sur le prussiate pur, on ait trouvé que pour changer chimiquement 0gr,2 de prussiate il a fallu employer 80 divisions de la burette, et que dans l'essai du prussiate impur il n'ait fallu que 75 divisions, on fera la proportion $\frac{80}{0,2}=\frac{75}{x}$, $x=\frac{75\times 0,2}{80}=0,185$, c'est-à-dire que ce sel, au lieu de $\frac{200}{200}$ de sel pur, n'en contenait que $\frac{185}{200}=\frac{925}{100}$.

Essai du prussiate rouge. — Le mode d'essai du prussiate jaune peut s'appliquer également au prussiate rouge.

Supposons d'abord que le prussiate rouge ne contienne pas trace de prussiate jaune. On en pèse 5 grammes qu'on dissout dans 250 cent. cubes d'eau; on prend de celle-ci 10 cent. cubes; on y ajoute 5 ou 8 cent. cubes de lessive de potasse caustique; on chauffe le mélange dans une capsule jusqu'à l'ébullition, puis on y ajoute 0gr,4 ou 0gr,5 de litharge bien pulvérisée. Aussitôt le protoxyde de plomb se colore en brun, car il passe en partie à l'état de bioxyde de plomb ou oxyde puce; tandis que le prussiate rouge se trouve réduit et ramené à l'état de prussiate jaune. La réaction est bientôt terminée, ce qu'on reconnaît au changement de couleur du liquide. On étend avec de l'eau le contenu de la capsule; on le filtre et, au liquide filtré, on ajoute de l'eau de manière à avoir un volume de 250 cent. cubes à peu près, puis on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité de prussiate de plomb. Néanmoins on verse dans le liquide la solution de caméléon minéral titrée. Le précipité se redissout à mesure que l'action oxydante de ce réactif s'exerce; à la fin de la réaction, tout le ferrocyanure de plomb est redissous et décomposé, et son

cyanogène est passé à l'état de cyanure ferricopotassique. On reconnait ce passage : 1° à ce que le liquide est devenu transparent, 2° à la permanence de la couleur rouge du permanganate dont on a ajouté une goutte en excès.

De cet essai, on peut déduire de deux façons la teneur en prussiate rouge : 1° ou bien on titre préalablement, par le même moyen, le permanganate avec du prussiate rouge, 2° ou bien, sachant quelle quantité de prussiate jaune a fournie le sel à essayer, on en déduit par le calcul des équivalents la quantité de prussiate rouge qu'il renfermait.

Essai d'un mélange des deux prussiates.—On conçoit encore qu'en réunissant les deux méthodes on puisse très-bien déterminer combien de prussiate jaune et combien de prussiate rouge se trouvent dans un mélange des deux sels. On procède d'abord à la détermination du prussiate jaune sur un volume de 10 cent. cubes; puis, sur un volume égal, on transforme le prussiate rouge comme il a été dit, etc. La différence entre le second essai et le premier donnera la quantité de prussiate rouge qui se trouvait dans le mélange.

Essai du bleu de Prusse. — Cette méthode est également applicable à l'essai du bleu de Prusse. Ce composé, en effet, traité à l'ébullition par une solution de potasse caustique, se transforme entièrement en prussiate jaune de potasse. L'expérience est donc simplement ramenée à un essai de prussiate jaune que l'on opère de la façon ci-dessus décrite. On évalue la teneur du bleu de Prusse soit en titrant le permanganate de potasse avec un bleu de Prusse chimiquement pur, soit en énonçant la quantité de prussiate jaune de potasse qu'il peut fournir.

M. Leibsing a fait connaître, pour doser le prussiate rouge, un procédé basé sur l'action oxydante que celui-ci exerce sur le sulfoarséniate de soude. Enfin M. Wallace a proposé dans le même but d'utiliser l'action réductrice exercée par le protochlorure d'étain sur le prussiate rouge de potasse.

ESSAI DES SULFURES OU SULFHYDROMÉTRIE.

Dupasquier a fait connaître, pour doser le soufre renfermé dans une solution, soit à l'état d'acide sulfhydrique, soit à l'état de sulfure, une méthode rapide et convenable surtout pour l'analyse des eaux minérales sulfureuses.

Elle est basée sur ce fait que l'iode décompose l'acide sulfhydrique ou les sulfures en donnant d'une part du soufre libre qui

se précipite, et de l'autre de l'acide hydriodique ou un iodure, d'après l'équation :

$$I + HS = IH + S \qquad I + MS = IM + S.$$

Si dans la solution sulfhydrique, on a ajouté un peu d'empois d'amidon (sur lequel, comme chacun sait, l'acide iodhydrique et les iodures sont sans action, tandis que l'iode libre le colore en bleu intense), et si l'on verse peu à peu et avec précaution une solution alcoolique d'iode, tant que tout le soufre n'aura pas été précipité, la liqueur restera incolore; mais lorsque, la réaction terminée, la dernière goutte d'iode ajoutée se trouvera en excès, la liqueur se colorera immédiatement d'une teinte bleue caractéristique.

Dupasquier a réuni en un petit nécessaire les quelques instruments employés pour effectuer cet essai, qui est, comme on voit, des plus simples. La solution d'iode dont il fait usage est faite de 20 grammes d'iode pour 1 litre d'alcool. Cette solution est introduite soit dans une burette graduée, soit dans un petit tube gradué également, auquel Dupasquier a donné le nom de *sulfhydromètre*. Ce tube gradué renferme 10 cent. cubes divisés de manière à former 20 degrés; il est effilé à ses deux extrémités et la supérieure est renflée de façon qu'on y puisse appliquer le doigt. On aspire dans cette sorte de pipette 10 cent. cubes de la solution alcoolique d'iode, et l'on voit, d'après la concentration de celle-ci, que chaque degré ou demi-centimètre cube renferme exactement 1 centigr. d'iode.

Cela étant, l'on pèse le sulfure et on le dissout dans 1 litre d'eau, ou bien on prend l'eau minérale à essayer, et l'on opère sur un quart de litre soit de solution aqueuse du sulfure, soit de l'eau elle-même. A ce liquide, on ajoute une solution très-limpide d'empois d'amidon (pour conserver celle-ci, M. Dupasquier propose de l'additionner d'un peu d'alcool), puis on laisse écouler goutte à goutte dans le liquide la solution iodée par l'extrémité inférieure de la pipette graduée. Au moyen d'un agitateur en verre, on remue la solution ou l'eau minérale pour rendre l'action uniforme. Aussitôt que la couleur bleue apparaît, on arrête l'opération.

Supposons qu'avec un quart de litre d'eau sulfureuse ou de solution il ait fallu 4°,2, c'est-à-dire 2^{cc},1. En multipliant par 4 le produit indique la quantité nécessaire pour 1 litre, qui sera 17°,2 ou 8^{cc},6. Or 1 degré renferme 0^{gr},01 d'iode; donc il a fallu 0^{gr},172 d'iode. Une simple proportion entre les équivalents de l'iode et

du soufre donnera donc de suite la quantité de soufre renfermée dans 1 litre $\frac{I=1586}{S=200} = \frac{0,172}{x}$, $x = 0,0219$. L'eau ou la solution de sulfure renferme donc 0gr,0219 de soufre par litre.

Pour éviter même ce simple calcul, M. Dupasquier a construit des tables où sont indiqués tous ces résultats, et que l'on trouve jointes à son appareil sulfhydrométrique. Il existe plusieurs autres procédés sulfhydrométriques, mais celui que nous venons de décrire est le plus usité et suffit aux besoins ordinaires.

ESSAI DES OXYDES DE MANGANÈSE.

Le bioxyde de manganèse (MnO^2) est un des minerais qui ont le plus d'importance dans l'industrie, à cause de l'emploi qu'on en fait dans la préparation du chlore.

La réaction par laquelle le bioxyde de manganèse fournit le chlore s'exprime par la formule $MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$. De cette équation on déduit que pour obtenir 443 de chlore ou 1 équivalent de ce corps, il faut employer 545 de bioxyde de manganèse ou 1 équivalent de ce corps.

La nature nous fournit le bioxyde de manganèse plus ou moins pur, quelquefois combiné avec de l'eau, souvent mêlé à d'autres oxydes de manganèse moins riches en oxygène, tels que la braunite ou sesquioxyde de manganèse (Mn^2O^3), l'hausmanite ou oxyde rouge de manganèse (Mn^3O^4). Tous ces mélanges sont capables de fournir du chlore, mais en moindre quantité que le bioxyde pur. Or il est clair que pour beaucoup d'industries la valeur d'un manganèse doit être en proportion du chlore qu'on peut préparer en employant un poids donné, et par suite, c'est un problème important de déterminer la quantité de chore qu'un oxyde peut fournir.

Gay-Lussac a résolu le problème en faisant dégager du chlore par un poids donné du bioxyde à essayer, recueillant le gaz dans un volume connu d'eau alcaline, et déterminant ensuite le titre ou la richesse en chlore de la solution obtenue.

On sait que 3gr,980 de bioxyde de manganèse pur, en réagissant sur une quantité convenable d'acide chlorhydrique, donnent 1 litre de gaz chlore. De cette donnée on déduit qu'avec 3gr,980 de bioxyde pur on peut facilement se procurer une liqueur titrée de chlore au titre de $\frac{100}{100}$. Il suffit pour cela de recevoir le chlore qu'on prépare avec ce poids de bioxyde dans une solution de

potasse, puis étendre ce liquide avec assez d'eau pour avoir 1 litre de liquide. Il est clair que si on essaye par ce moyen un manganèse impur en en prenant encore 3gr,980, recevant le chlore dans une solution alcaline de potasse, et étendant celle-ci jusqu'au volume d'un litre, on obtiendra un liquide qui ne donnera plus le titre de 100 centièmes, mais de 95, 80, 72, etc.; et l'on voit aisément que le titre obtenu dans cette expérience exprimera directement combien de centièmes de bioxyde pur contient le manganèse essayé.

On exécute l'essai de la manière suivante :

On fait l'échantillon moyen du manganèse en en prenant de petites masses dans la mine brute, qu'on broie en une poudre fine et dont on pèse exactement 3gr,980. On introduit cette prise d'essai dans un petit matras M de 5 centimètres environ de dia-

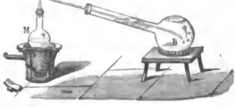


Fig. 162.—Appareil pour les essais de manganèse.

mètre. Au col du matras on adapte, au moyen d'un bouchon, un long tube recourbé et incliné à sa partie inférieure comme le représente la figure. On a, d'un autre côté, un ballon B à col allongé, de la contenance d'un demi-litre environ, qu'on remplit jusqu'à la naissance du col avec une dissolution faible de potasse. Ce matras doit être placé sur un rond de paille dans une position inclinée, de telle façon qu'un peu d'air se trouve emprisonné à sa partie supérieure. Le bioxyde de manganèse étant introduit dans le petit ballon M, on y verse rapidement 25 cent. cubes environ d'acide chlorhydrique pur (exempt surtout de chlore et d'acide sulfureux). Pendant cette introduction, l'appareil étant tout disposé au préalable, le ballon M et le tube tout placés, on maintient le bouchon près du col du ballon, de manière à pouvoir fermer rapidement aussitôt qu'elle est terminée. La réaction, quelquefois immédiate, toujours rapide au commencement, a besoin, pour être complète, du concours de la chaleur. Pour cela, lorsqu'elle paraît se ralentir, on approche sous le petit ballon une lampe à alcool à courte flamme. Le gaz chlore se dégage avec l'air du ballon et passe dans

la solution de potasse, où il se dissout, tandis que l'air en sort en déprimant l'eau dans le ventre du matras et sortant par le col de ce récipient. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on s'aperçoive que la réaction touche à sa fin. On reconnaît ce point à deux caractères : 1° la courbure du tube s'échauffe par suite de la distillation de l'acide chlorhydrique aqueux ; 2° la liqueur manganésifère de noire qu'elle était devient jaunâtre. Enfin on aperçoit, dans l'extrémité du tube qui plonge dans le ballon B, des mouvements rapides d'absorption et de répulsion ; à ce point, l'essai est terminé; il ne passe plus que de l'acide chlorhydrique ; il faut aussitôt enlever rapidement le bouchon, pour éviter l'absorption de la potasse dans le ballon M renfermant alors le chlorure de manganèse. La solution d'hypochlorite de potasse ainsi obtenue est étendue avec de l'eau, de manière à former un volume d'un litre, sur lequel on procède à l'essai chlorométrique tel que nous l'avons précédemment décrit.

A côté de cette méthode, il faut signaler celle qu'a fait connaître M. Levol, et qui est basée sur ce fait qu'un équivalent de peroxyde de manganèse traité par l'acide chlorhydrique produit une quantité de chlore suffisante pour perchlorurer deux équivalents de protochlorure de fer. Si donc on pèse 3gr,98 de peroxyde de manganèse pur, et si on l'ajoute à une solution de 4gr,858 (2 équivalents) de fer pur dissous dans l'acide chlorhydrique, tout celui-ci sera transformé en perchlorure. Si, au contraire, le peroxyde de manganèse est impur, une partie de la solution restera à l'état de protochlorure, et en y versant alors goutte à goutte une solution titrée de chlorate de potasse (18gr,29 par litre), celui-ci dégagera du chlore qui achèvera la perchloruration. Si, dans le ballon où l'on opère, on a eu le soin de suspendre une bande de papier rouge de tournesol, celui-ci se trouvera décoloré aussitôt que, par l'addition d'un excès de chlorate de potasse, une certaine quantité de chlore, ne trouvant plus de protochlorure de fer sur lequel il puisse réagir, se sera répandue dans la capacité du ballon. Par la quantité de chlorate employée, on sait la quantité de chlore qu'il a fallu ajouter, on connaît par suite celle dégagée par le peroxyde de manganèse, et par suite le degré chlorométrique de celui-ci.

M. Astley Price a fait connaître une autre méthode basée sur l'oxydation de l'acide arsénieux au moyen du chlore. Dans un volume connu d'une solution normale d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, il ajoute 3gr,98 de l'oxyde de manganèse à

essayer, puis après la réaction dose au moyen du permanganate de potasse la quantité d'acide arsénieux non peroxydée.

M. Schabus (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1851) a proposé de faire servir l'oxyde de manganèse à perchlorurer une certaine quantité de fer; il détermine ensuite le protochlorure restant au moyen d'une solution de bichromate de potasse.

M. Muller (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, octobre 1851) se sert dans le même but d'une solution de protochlorure d'étain qui ramène à l'état de protochlorure le fer que l'oxyde de manganèse avait fait passer à l'état de sesquichlorure.

Remarque. — Les manganèses du commerce renferment fréquemment des carbonates provenant de la gangue qui les accompagne; non-seulement la présence de ces corps étrangers diminue leur titre, mais encore elle cause une perte considérable d'acide chlorhydrique, qui est employé pour décomposer les carbonates et en faire des chlorures. Pour connaître l'importance de ces carbonates, on prendra un poids du manganèse et on le traitera par un peu d'acide nitrique étendu de son volume d'eau; après la décomposition des carbonates, on séparera le manganèse en le recueillant sur un filtre; puis on le pèsera après dessiccation: la diminution du poids représentera la quantité des carbonates. Si l'on voulait savoir combien d'acide chlorhydrique doit être employé pour saturer ces carbonates, on pourrait traiter un poids donné de manganèse par un volume de 10 cent. cubes d'acide sulfurique normal (V. *Alcalimétrie*), puis après la réaction, chercher le titre de l'acide qui a reagi. (V. *Acidimétrie*.) On aurait alors la quantité d'acide saturée par les carbonates, et on deduirait la quantité d'acide chlorhydrique qu'on doit employer pour les décomposer, en tenant compte de l'équivalent de l'acide sulfurique monohydraté=612,5 et de l'équivalent de l'acide chlorhydrique=455.5.

ESSAI DE FER OU SIDÉROMÉTRIE.

Le procédé que nous allons décrire est dû à M Margueritte, qui, en appliquant la méthode du dosage par les volumes de liqueurs titrées à l'analyse des fers et des minéraux ferrifères, a simplifié celle-ci d'une manière remarquable. Le procédé de M. Margueritte est fondé sur ce fait que lorsqu'on verse dans une solution acide et étendue d'eau d'un sel de fer au minimum ($FeCl$; FeO,SO^3, etc.) une solution de permanganate de potasse, l'oxygène de ce sel se porte sur le fer et le suroxyde. Dans cette réaction, le permanganate violet se décolore; le liquide prend alors une teinte jaune

très-claire; puis au moment où la suroxydation du fer est terminée, se colore vivement en rouge, par suite de l'addition d'une ou de deux gouttes de permanganate en excès.

Le réactif qu'on emploie comme liqueur normale ou titrée est une solution de permanganate de potasse. Pour préparer ce sel, on introduit dans un creuset de terre, et on l'y maintient pendant une ou deux heures au rouge sombre, un mélange de 2 parties de bioxyde de manganèse, 1 partie de chlorate de potasse et 3 parties de potasse caustique à la chaux. La masse refroidie est grossièrement pulvérisée et traitée par deux ou trois fois son poids d'eau. On ajoute de l'acide nitrique étendu d'eau jusqu'à ce que la liqueur soit d'un violet pur, et on la filtre ensuite sur du verre pilé ou sur de l'amiante, afin d'en séparer le bioxyde de manganèse qui y est encore suspendu.

Pour se procurer ensuite une solution titrée de ce réactif, on peut employer la dissolution ainsi obtenue; mais il est mieux de concentrer celle-ci, de l'amener à cristallisation, et de redissoudre dans l'eau à la dose de 20 grammes à peu-près par litre les cristaux ainsi obtenus. Dans tous les cas, et pour titrer la liqueur, on prend 1 gramme de fil de fer bien décapé (fil de clavecin) qu'on dissout dans 20 à 25 cent. cubes d'acide chlorhydrique pur et fumant, et l'on étend la solution avec de l'eau pour avoir un volume d'environ un litre. On remplit une burette, graduée en centimètres cubes et dixièmes, de la solution de permanganate de potasse, et on verse de celle-ci peu à peu dans le liquide contenant le protochlorure de fer, jusqu'à ce que la teinte rouge du réactif ne disparaisse plus par l'agitation. On note alors avec soin le nombre de divisions de la burette employées à suroxyder 1 gramme de fer, et on a le titre de la solution.

Admettons qu'il ait fallu employer 60 cent. cubes de solution de permanganate, on dira que la liqueur titre 60 cent. cubes pour 1 gramme de fer, et on tiendra compte de ce nombre pour s'en servir dans le calcul des résultats des essais qu'on devra exécuter.

Supposons maintenant qu'on ait à déterminer le quantité de fer dans une matière où ce métal se trouve à l'état de fer métallique, par exemple dans une fonte ou dans un alliage.

On pèsera 1 gramme de cette matière et on le dissoudra dans l'acide chlorhydrique, comme il a été dit plus haut; après avoir étendu la solution avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle ait un volume d'un litre à peu près, on y versera graduellement de la solution titrée de permanganate de potasse; on s'arrêtera au moment

précis où la coloration rose sera permanente. Supposons que dans cet essai il ait fallu employer, non plus 60 cent. cubes, mais seulement 54, on fera la proportion :

$$\frac{60^{cc}}{54^{cc}}=\frac{1^{gr},00}{x}, \quad x=0,900.$$

On en déduira que dans 1 gramme la matière essayée contient 0,900 de fer métallique, ou qu'elle est riche à 90 p. 100.

Dans les minerais de fer, sur lesquels on a fréquemment à faire des essais, on ne rencontre que très-rarement le fer à l'état de protoxyde. Le carbonate de protoxyde de fer, ou fer spathique, est le seul qui soit dans ce cas, et encore il est rare que le minerai qui le contient ne soit pas mêlé de plus ou moins de sesquioxyde. On comprend que ces matières, dissoutes dans l'acide chlorhydrique, donnent des liquides dans lesquels le fer se trouve en partie au moins à l'état de sesquichlorure. Pour que l'essai soit possible, il faut ramener alors tout celui-ci à l'état de protochlorure, ce qui ne présente aucune difficulté. Pour cela, on prend 1 gramme du minerai, on le dissout dans l'acide chlorhydrique. La dissolution étant accomplie, et le liquide fortement acide, on plonge dans celui-ci 6 grammes environ de zinc parfaitement exempt de fer; la réaction du zinc avec l'acide est accompagnée de dégagement d'hydrogène. Le fer est ramené à l'état de protochlorure, comme le montre l'équation :

$$Fe^2Cl^3 + Zn = 2\,FeCl + ZnCl.$$

On peut aussi verser dans la solution contenant le fer à l'état de sesquichlorure 4 grammes de solution concentrée de sulfite de soude; l'acide sulfureux qui se dégage opère la réduction. En effet :

$$Fe^2Cl^3 + SO^2 + HO = 2\,FeCl + SO^3 + HCl.$$

Si l'on se sert du zinc, il faut que la dissolution de ce métal soit achevée avant de faire l'essai. Si l'on se sert du sulfite de soude, il faut tenir le liquide toujours acide quelques minutes à l'ébullition, afin de chasser tout l'acide sulfureux. Dans les deux cas, le fer étant ramené au minimum, on procède à sa suroxydation par la solution du permanganate, comme il a été dit.

ESSAI DE ZINC OU ZINCOMÉTRIE.

La zincométrie est, comme son nom l'indique, l'ensemble des opérations qui ont pour but de déterminer la quantité de zinc renfermé dans un minerai tel que la blende ou la calamine. Ce

procédé d'analyse, dû à M. Schaffner, est fondé sur la propriété qu'ont les sels de zinc de se dissoudre dans l'ammoniaque, d'être précipités par les sulfures alcalins, et sur la coloration que prend le sesquioxyde de fer par le sulfure, au moment où tout le zinc a été précipité de la liqueur ammoniacale.

Pour faire l'essai d'un zinc, on commence d'abord par faire une dissolution de sulfure de sodium telle qu'il faille employer environ 22 cent. cubes de cette dissolution pour précipiter 2 grammes de zinc dissous dans l'ammoniaque.

Cette liqueur s'obtient en dissolvant dans 1 litre d'eau 30 à 35 grammes de monosulfure de sodium cristallisé.

La solution étant faite, on titre cette liqueur. Pour cela, on attaque dans un ballon 2 décigr. de zinc pur par l'acide chlorhydrique; on y ajoute de l'ammoniaque en excès et de l'eau, de manière que le volume du liquide soit d'environ 150 cent. cubes.

D'autre part, on ajoute dans le ballon quelques gouttes d'une solution très-concentree de perchlorure de fer, qui forment un précipité compact de sesquioxyde en gros grumeaux; et l'on porte à l'ébullition. On remplit une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes de la solution de sulfure, et on verse goutte à goutte de cette solution, en agitant de temps en temps le ballon : tout le zinc se précipite à l'état de sulfure, qui est blanc.

Tant qu'il y a du zinc dans la liqueur, l'oxyde de fer reste intact; mais au moment où tout le zinc se trouve précipité, deux ou trois gouttes de sulfure suffisent pour colorer l'oxyde et le faire virer à une teinte brun noirâtre, due à la formation d'un peu de sulfure de fer.

A ce moment l'essai est fini, et on lit le nombre de divisions de la burette qu'il a fallu employer pour précipiter les $0^{gr},2$ de zinc.

Pour voir si l'essai n'a pas été trop dépassé, M. Barreswil ajoute dans le ballon quelques gouttes d'une solution de tartrate ferrique ammoniacal : si l'essai est bien fait, la liqueur prend une teinte gris perle; s'il n'est pas fini, le précipité de sulfure de zinc reste blanc, et s'il est dépassé, il se colore en noir.

Généralement ce premier essai n'est pas exact, il est presque toujours dépassé; mais il indique le moment où il faudra, dans un essai subséquent, verser le sulfure avec précaution. Un second et même un troisième essai deviennent nécessaires pour avoir le titre exact du monosulfure.

La liqueur étant titrée, nous allons appliquer ce procédé aux analyses des blendes et des calamines qui renferment, comme

métaux étrangers au zinc, le fer, le plomb, le manganèse et très-rarement le cuivre.

On pèse un demi-gramme du minerai qu'il s'agit d'analyser; on l'attaque dans un ballon par l'acide chlorhydrique, on évapore un peu, et on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour peroxyder le fer. On verse alors 5 ou 6 cent. cubes d'ammoniaque; tous les métaux autres que le zinc restent à l'état d'oxydes précipités, et la liqueur tient en dissolution le zinc seul; on filtre, on lave à plusieurs reprises à l'eau ammoniacale.

On porte cette liqueur à l'ébullition; on y ajoute la dissolution de perchlorure de fer, et on y verse goutte à goutte le sulfure de sodium en suivant la même marche que nous avons indiquée plus haut pour le titrage du sulfure. Ici, comme dans le cas précédent, le premier essai est très-approximatif; un second et même un troisième essai deviennent nécessaires pour avoir le titre exact du minerai.

Connaissant, d'une part, le nombre de divisions de la burette qu'il a fallu employer pour précipiter 2 décigr. de zinc; et, d'autre part, le nombre de divisions qu'il a fallu employer pour précipiter tout le zinc contenu dans le minerai qu'il s'agissait d'analyser, on sait, par une simple proportion, la richesse en zinc du minerai.

Quelquefois les blendes renferment un peu de cuivre, si ce métal se trouve en quantité assez notable pour être dosé, on le sépare facilement sous forme de sulfure noir, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur provenant de l'attaque du minerai par l'acide; mais, dans la plupart des cas, ce métal s'y trouve en quantité assez minime pour qu'on n'en tienne pas compte. Il est d'ailleurs nécessaire de titrer le monosulfure de sodium chaque fois qu'on veut s'en servir.

Le procédé de M. Schaffner, tel que nous venons de le décrire, n'est pas exempt d'erreurs. En effet, lorsqu'on a attaqué le minerai par l'acide, et ajouté l'ammoniaque dans la liqueur pour précipiter l'oxyde de fer, celui-ci retient toujours un peu de zinc; de plus pour peu que le minerai soit très-silicaté, la silice gélatineuse retient dans ces circonstances, c'est-à-dire dans une liqueur ammoniacale, une quantité de zinc qui peut varier de 2, 3, jusqu'à 4, 5 pour 100. On obvie en grande partie à cet inconvénient en faisant subir un second traitement au précipité.

M. Barreswil a recherché si l'on ne pourrait pas opérer la séparation du fer du zinc dans une liqueur neutre ou acide, au lieu

d'une liqueur alcaline. L'acétate de soude lui a paru le sel qui remplit le mieux ce but. En outre, le procédé de M. Schaffner présente l'inconvénient d'exiger souvent trois essais, ce qui nécessite trois pesées, trois filtrations et trois lavages. M. Barreswil a proposé de parer à cet inconvénient en opérant sur une quantité de minerai dix fois plus grande, et recueillant la liqueur dans un vase d'un litre. Le vase étant affleuré, on a un volume déterminé, et en prenant 100 cent. cubes de celui-ci, on a tout le zinc correspondant au dixième de la pesée, et l'on retombe ainsi dans le cas où l'on opérerait sur un demi-gramme.

Comme indice de saturation, M. Barreswil avait d'abord proposé l'emploi de petites coupelles de Lebaillif colorées par le perchlorure de fer, qui présentaient l'avantage de ne pas se diviser; maintenant il emploie des cartes glacées à la céruse, et il opère la saturation à froid. Au reste ce procédé n'est qu'une modification de celui de Schaffner. Voici en résumé comment on l'exécute.

On pèse 5 grammes de minerai bien pulvérisé; on attaque dans un ballon d'un demi-litre par 50 grammes d'acide chlorhydrique; on évapore, on ajoute un peu d'acide nitrique, et on reprend par de l'acide chlorhydrique, de telle sorte que le volume soit le même que celui employé primitivement, c'est-à-dire 50 cent. cubes. Cette quantité d'acide n'est pas sans importance, car si la liqueur n'était pas très-acide, il resterait du zinc dans le précipité qu'on obtient plus tard. On ajoute environ 350 cent. cubes d'eau ordinaire, puis de l'acétate de soude fondu et pulvérisé jusqu'à ce que la liqueur fonce en couleur, et on chauffe; sous l'influence de la chaleur, le fer se précipite sous forme d'oxyde. Cette précipitation est complète au moment où le liquide commence à entrer en ébullition. On a ainsi une liqueur qui, filtrée, est parfaitement incolore et ne renferme que le zinc et un peu de manganèse.

On la filtre dans un vase d'un litre, et on lave le filtre à plusieurs reprises à l'eau bouillante. On met de côté le précipité pour constater s'il ne renferme plus de zinc. Dans ce but, on verse de l'acide chlorhydrique sur le filtre, puis de l'ammoniaque en excès; la liqueur filtrée ne doit pas se troubler par l'addition de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque; s'il se formait un léger précipité blanc, qui accuserait la présence du zinc, il faudrait recommencer l'analyse, à moins que la proportion ne fût négligeable.

On laisse refroidir le vase d'un litre; on y ajoute de l'ammo-

niaque en quantité suffisante pour dissoudre l'oxyde de zinc qui se précipite au commencement, puis un peu d'eau de chlore pour peroxyder le manganèse; enfin on affleure le vase d'un litre avec de l'eau; on agite, et on a ainsi une liqueur de la capacité d'un litre renfermant tout le zinc contenu dans 5 grammes de minerai. En prenant, par conséquent, 100 cent. cubes de cette liqueur, on opère comme si l'on agissait sur 5 décigr. de minerai.

On prend donc 100 cent. cubes de cette liqueur qu'on met dans un vase à saturation; on verse goutte à goutte le sulfure; on agite avec une baguette de verre, et on fait de temps en temps, avec l'extrémité de cette baguette mouillée par le liquide, un trait sur une bande de carte glacée au plomb. Lorsque tout le zinc se trouve précipité, et qu'il y a un peu de sulfure en excès, on obtient un trait un peu plus foncé que le précédent, ce qui indique que l'essai est fini. On vérifie, au moyen de la liqueur tartrique de fer, si l'essai est dépassé ou non. S'il est bien exact, la teinte que doit donner la liqueur après l'addition de ce réactif doit être d'un rose très-clair qui fonce à la longue. En tous cas, cette teinte doit être identique à celle que fournit l'essai synthétique.

Comme on a 1 litre de liqueur, on peut faire plusieurs prises de 100 cent. cubes, et par conséquent multiplier les essais jusqu'à ce que l'on arrive au titre exact. Comme l'on a opéré sur 100 cent. cubes de liqueur qui représentent un demi-gramme de minerai, il ne reste qu'à effectuer le calcul que nous avons indiqué plus haut pour avoir la richesse pour 100 en zinc.

Nous avons dit plus haut que les blendes renferment quelquefois un peu de cuivre, qui ne se trouve pas en quantité assez notable pour influer sur l'exactitude de l'essai, mais produisant, lorsqu'on verse le sulfure de sodium, un précipité noir qui empêche, l'essai étant terminé, de bien saisir la coloration que donne le tartrate de fer dans la liqueur. M. Barreswil évite cet inconvénient de la manière suivante : Il prend 400 cent. cubes de liqueur filtrée; il y ajoute 4 cent. cubes de sulfure normal, qui précipite le cuivre et un peu de zinc; puis il filtre, et comme le liquide qui se trouvait être 400 cent. cubes se trouve augmenté de 4 cent. cubes, au lieu de prendre 100 cent. cubes de cette liqueur filtrée, comme dans le cas précédent, il en prend 101 cent. cubes, sur lesquels il fait l'essai comme précédemment, en ayant soin d'ajouter au nombre de divisions de la burette qu'il faut employer le centimètre cube que l'on a ajouté plus haut.

ESSAI DU CUIVRE.

On doit à M. Pelouze un procédé basé sur l'emploi des liqueurs titrées, par lequel la détermination du cuivre rentre dans le nombre des essais commerciaux et industriels faciles à exécuter. Ce procédé est fondé : 1° sur la propriété que possède l'oxyde de cuivre de se dissoudre dans l'ammoniaque en donnant une liqueur d'un bleu très-intense ; 2° sur la précipitation d'un oxysulfure de cuivre, CuO,5CuS, qui s'opère au sein de cette liqueur ammoniacale par l'addition d'un sulfure soluble et la décoloration complète qui en résulte lorsqu'il ne reste plus de cuivre en dissolution.

Parmi les métaux que peut renfermer l'échantillon à analyser, il en est plusieurs qui n'apportent aucune gêne à l'essai : ce sont le plomb, l'étain, le zinc, le cadmium, le fer, l'antimoine ; car l'expérience a démontré que, lors même que ces métaux se trouvent soit dissous dans la liqueur ammoniacale, soit précipités et en suspension dans ce milieu, le sulfure alcalin porte d'abord son action sur le cuivre, et ne réagit sur les autres métaux que lorsque la liqueur a été complétement décolorée, c'est-à-dire lorsque tout le cuivre en a été précipité à l'état de sulfure.

Quatre métaux seulement peuvent s'opposer à l'exécution de ce procédé de dosage : ce sont l'argent, le mercure, le cobalt et le nickel ; et encore l'un d'eux, l'argent, peut-il être facilement éliminé par l'acide chlorhydrique.

Pour exécuter l'essai de cuivre d'après le principe posé plus haut, on dissout dans l'eau un sulfure alcalin, celui de sodium préférablement ; on établit son titre en l'employant à précipiter la solution ammoniacale de 1 gramme de cuivre pur ; le titre une fois fixé, on opère de même sur l'échantillon à analyser, c'est-à-dire que l'on précipite à l'état d'oxysulfure, CuO,5CuS, tout le cuivre que contient ce gramme, en s'arrêtant lorsque l'indice de saturation se manifeste, c'est-à-dire lorsque la liqueur a perdu toute sa coloration bleue.

Voici la marche du procédé : Pour titrer d'abord le sulfure (que l'on prépare en dissolvant dans l'eau les cristaux qu'on obtient en saturant par un courant d'acide sulfhydrique une lessive de soude marquant 36° Baumé), on pèse 1 gramme de cuivre pur ; on le dissout dans 5 à 6 grammes d'acide nitrique ; lorsque la solution est complète, on ajoute à la liqueur 40 à 50 cent. cubes d'ammoniaque caustique concentrée ; on porte le matras à une

légère ébullition, et l'on y verse peu à peu une dissolution de sulfure de sodium contenue dans une burette dont chaque centimètre cube est divisé en 10 parties. Le cuivre se précipite, et l'on continue à ajouter successivement du sulfure de sodium. De temps en temps, lorsqu'on juge que, par l'ébullition légère que l'on doit toujours maintenir, une portion de l'ammoniaque s'est évaporée, on en ajoute une nouvelle quantité au moyen d'une pissette spéciale et en lavant toujours les parois du ballon. On laisse alors quelques instants l'oxysulfure de cuivre se réunir, et l'on regarde par transparence si la liqueur qui le surnage est encore colorée. Néanmoins il faut prendre garde de laisser trop longtemps l'essai en marche, car une partie de l'oxysulfure peut alors se sulfatiser, et par suite faire croire à un titre plus fort.

Dès que la liqueur cesse d'être colorée, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés à la décoloration de la dissolution ammoniacale, et on en tient note.

Le sulfure étant ainsi titré, pour analyser un minerai de cuivre on le réduit en poudre, on en pèse 1 gramme que l'on dissout dans un excès d'eau régale; lorsqu'il est complétement attaqué et que la plus grande partie de l'acide a été chassée par la chaleur, on laisse refroidir pendant quelques instants le matras, et on y verse un excès considérable d'ammoniaque. Les matières insolubles et celles qui ont été précipitées par l'ammoniaque (silice, alumine, oxyde de plomb, oxyde d'antimoine, oxyde de fer, etc.) restent en suspension; il est inutile de les séparer par la filtration, car elles n'empêchent pas d'apprécier la décoloration, et d'ailleurs elles n'agissent sur le sulfure de sodium que lorsque le cuivre a été complétement précipité.

On opère alors dans cette liqueur bleue ammoniacale exactement de la même manière et avec les précautions dont on a fait usage pour établir le titre du sulfure.

Supposons qu'un gramme de l'échantillon ait exigé 22 divisions; nous savons d'après le titre du sulfure qu'un gramme de cuivre pur exigerait 30 divisions; on posera donc la proportion :

$$\frac{30}{22}=\frac{1}{x} \quad x=0{,}733.$$

D'où il résulte qu'un gramme de l'échantillon renferme 0,733 de cuivre pur, ou que sa richesse est de 73,3 p. 100.

Remarque. — La solution de monosulfure de sodium, quoique altérable par le contact de l'air, ne l'est pas toutefois au point qu'on ne puisse la conserver assez longtemps pour s'en servir

dans les essais de cuivre. En tout cas, il convient, avant d'entreprendre un essai d'un minerai ou d'un alliage de cuivre, de s'assurer du titre de la solution en faisant un essai synthétique avec 1 gramme de cuivre pur.

M. Terreil a fait récemment connaître pour doser le cuivre par les liqueurs titrées une nouvelle méthode. Elle est basée sur ce fait, découvert par l'auteur, que les sels de bioxyde de cuivre peuvent être réduits par l'acide sulfureux ou les sulfites dans une solution ammoniacale, que la liqueur qui primitivement était fortement colorée en bleu se décolore complétement par le fait de cette réduction, et qu'enfin, en ajoutant à cette solution de protosel de cuivre du permanganate de potasse titré, celui-ci servant à la suroxydation du cuivre se décolore jusqu'au moment où, la réaction étant terminée, il manifeste sa présence par sa coloration rouge caractéristique.

On opère de la manière suivante : On pèse 1 gramme de l'échantillon que l'on dissout dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique, ou même dans l'acide azotique, si cela est nécessaire ; dans ce dernier cas, il faut, après dissolution, évaporer à sec et calciner, pour laisser l'oxyde noir de cuivre complétement exempt d'acide azotique ; cette calcination s'opère très-bien dans le ballon même où la dissolution a été faite ; on redissout ensuite dans l'acide sulfurique, et mieux dans l'acide chlorhydrique. Cela fait, on ajoute à la liqueur un grand excès d'ammoniaque, qui précipite le fer, le plomb, etc., et ne laisse dans la liqueur que des métaux sur lesquels les sulfites n'exercent aucune réduction; on filtre pour séparer les oxydes précipités, et dans la liqueur ammoniacale filtrée, qui est alors d'un beau bleu, on ajoute quelques grammes de sulfite de soude parfaitement cristallisé; l'on fait bouillir; au bout de quelque temps, la liqueur verdit, puis jaunit et enfin devient complétement incolore. On y verse alors un excès d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir pour chasser tout l'acide sulfureux. Cela fait, on procède à l'essai soit en opérant directement sur cette liqueur qui représente 1 gramme d'échantillon, soit mieux en l'étendant d'eau distillée, de manière qu'elle atteigne le volume d'un litre, et en prenant le dixième au moyen d'une pipette graduée de manière à opérer sur 0gr,100 d'échantillon.

Cette dissolution une fois obtenue (et elle doit être parfaitement incolore), on procède à l'essai de la même façon que pour l'essai de fer, c'est-à-dire en ajoutant une solution de permanganate de

potasse préalablement titrée par la méthode qui vient d'être décrite, et en opérant sur 1 gramme de cuivre pur. Au fur et à mesure que l'on ajoute le permanganate, le cuivre se peroxyde; mais la liqueur étant étendue, la coloration du persel de cuivre formé n'est nullement sensible. On s'arrête et on lit sur la burette lorsque la liqueur prend une coloration rouge par l'addition d'une goutte de permanganate.

Si pour un gramme de cuivre pur il a fallu 30 divisions, si pour 1 gramme d'échantillon il n'en faut plus que 15, on écrira la proportion $\frac{30}{15}=\frac{1}{x}$, $x=0,5$. Donc 1 gramme renferme 0,5 ou l'échantillon est riche à 50 p. 100.

Plusieurs autres méthodes ont été proposées pour le dosage des composés de cuivre; mais les deux que nous venons de décrire en rendent l'emploi complétement inutile; nous nous contenterons donc de les énoncer, en renvoyant le lecteur aux sources originales.

M. Mohr (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1854) exécute l'essai de cuivre en pesant une certaine quantité de l'échantillon qu'il dissout et place ensuite dans un flacon que la dissolution puisse remplir exactement. Cette dissolution est d'ailleurs maintenue acide, mais très-légèrement. On y ajoute une pelote de fil de clavecin; le cuivre se précipite alors, tandis qu'une quantité équivalente de fer se dissout. Lorsque la réaction est terminée, ce que l'on reconnaît à la disparition de la couleur bleue du sel de cuivre, on étend la liqueur, et l'on y dose le fer par la méthode de M. Marguerite. Une simple proportion entre les équivalents du fer et du cuivre, et la quantité de fer ainsi trouvée donne immédiatement la quantité correspondante de cuivre.

M. Schwarz (*Technologist, octobre* 1853) emploie une méthode extrêmement compliquée, dans laquelle le cuivre primitivement dissous à l'état de bioxyde est ramené à l'état de protoxyde au moyen du glucose, puis réoxydé par une quantité connue de perchlorure de fer, dont une partie repasse alors à l'état de protochlorure. On détermine ensuite au moyen du permanganate de potasse cette quantité, qui apprend proportionnellement la teneur en cuivre de l'échantillon.

Enfin M. Galletti (*Académie des sciences de Turin, juillet* 1856) opère le même essai en précipitant un poids connu par une liqueur titrée de prussiate de potasse.

ESSAI DE PLOMB.

Plusieurs méthodes de détermination du plomb par les volumes ont été proposées.

Celle de M. Flores Domonte consiste à dissoudre le plomb dans l'acide nitrique, précipiter le métal par un excès de potasse qui redissout l'oxyde, et doser dans le plombite alcalin le plomb au moyen d'une solution titrée de sulfure de sodium. Cette méthode est une application du procédé de M. Pelouze pour la détermination du cuivre.

M. Marguerite a proposé de dissoudre le protoxyde de plomb dans une solution alcaline, et de le précipiter ensuite à l'état de bioxyde (PbO^2) par une solution de permanganate de potasse titrée : la réaction doit être faite à l'ébullition.

M. Schwarz, trouvant des inconvénients dans ces deux méthodes, propose de procéder comme il suit :

On précipite le plomb à l'état de chromate par une solution de bichromate de potasse. Le précipité est filtré et lavé, puis est mis en contact avec du protochlorure de fer dont on a préparé d'avance une solution titrée au moyen du caméléon minéral. Le chromate de plomb est décomposé ; il se produit du chlorure de plomb et du sesquioxyde de chrome qui se dissout, lui aussi, dans l'acide chlorhydrique. Le liquide contient du fer à l'état de sesquichlorure et un reste de fer à l'état de protochlorure ; on détermine la quantité de celui-ci par la liqueur titrée de permanganate de potasse (caméléon).

La précipitation du plomb par le chromate de potasse se fait dans une capsule de porcelaine qu'on chauffe au bain-marie ; on décante le liquide et le précipité sur un filtre. Si un peu de chromate de plomb reste adhérent à la capsule, on ne le détache pas, car on opérera dans la même capsule la redissolution du chromate par la solution du protochlorure de fer acide. La solution ainsi obtenue est d'un vert foncé, on la filtre rapidement sur un filtre lavé d'abord à l'eau bouillante ; puis on y détermine la proportion du fer encore à l'état de protochlorure. La différence entre la quantité de fer dissous et celle qui a été trouvée encore à l'état de protochlorure donne la proportion du fer suroxydé par l'acide chromique, et partant la quantité de plomb.

Ces diverses méthodes ne paraissent pas fournir d'excellents ré-

sultats. Le dosage du plomb par les volumes ne peut guère être obtenu avec exactitude que par des moyens détournés. Les procédés basés sur l'addition au sel de plomb soluble d'un iodure, d'un chromate, d'un sulfate, etc., et dans lesquels l'indice de saturation n'est autre que la cessation du précipité, ne sont pas d'une précision suffisante.

Parmi les moyens détournés dont nous parlons, celui qui semble surtout devoir fixer l'attention est dû à M. Hempel. Il est basé sur l'insolubilité de l'oxalate de plomb et la facilité avec laquelle le permanganate de potasse réagit sur l'acide oxalique.

On pèse 1 gramme, par exemple, du sel ou du minerai, et on l'amène à l'état de sel dissous, soit au moyen de l'eau, soit au moyen de l'acide nitrique. Cela étant, on ajoute à la liqueur un volume connu d'une solution normale d'acide oxalique (63 gr. par litre) plus que suffisante pour précipiter tout le plomb à l'état d'oxalate blanc insoluble, et l'on sursature par l'ammoniaque. Cela fait, on filtre, et, dans la liqueur filtrée, on détermine la quantité d'acide oxalique restant et non combiné au plomb.

Il est alors très-facile d'établir la richesse de l'échantillon plombifère. Le permanganate de potasse est, en effet, préalablement titré avec ce même acide oxalique normal, et l'on sait par conséquent aisément quelle quantité de cet acide reste dans la liqueur; on sait donc, par une simple soustraction, quelle quantité est combinée au plomb et restée sur le filtre, et si l'expérience a appris que cette quantité est, par exemple, de 0gr,250, on pose la proportion :

$$\frac{C^2O^3, HO = 562,5}{Pb = 1294,5} = \frac{0,250}{x} \quad x = 68,9.$$

D'où l'on apprend que 1 gramme renferme 68,9 de plomb ou que l'échantillon est riche à 68,9 p. 100.

ESSAI D'ÉTAIN.

M. Streng [1] a proposé une méthode de dosage de l'étain qui est fondée sur ces deux faits : 1° que le protochlorure d'étain (SnCl) est changé en bichlorure ($SnCl^2$) par l'action du bichromate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique; 2° que le bichromate de potasse décompose immédiatement l'acide iodhydrique.

Le dosage de l'étain se fait par une solution titrée de bichromate de potasse contenant 10 grammes de ce sel sur 1 litre. On

[1] *Technologist*. Juin 1855.

prend un poids déterminé de la substance dans laquelle on veut déterminer l'étain; on la dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant; on verse la solution dans un verre; on y ajoute quelques gouttes de solution d'iodure de potassium contenant un peu d'amidon cuit; puis, avec la burette, on y verse de la solution de chromate de potasse jusqu'à ce qu'apparaisse la coloration produite par l'iode qui se dégage et colore en bleu l'amidon. En calculant d'après la réaction qui se passe alors :

$$3\,SnO + KO\,(CrO^3)^2 = 3\,SnO^2 + Cr^2O^3 + KO,$$

on voit que 10 grammes de bichromate représentent 13gr,578 d'étain, et puisque ces 10 grammes sont en solution dans 1 litre d'eau, chaque centimètre cube de ce liquide représentera 0,013578 d'étain.

On comprend facilement que la réaction dont nous venons de parler a pu être employée par M. Streng à la détermination de l'acide chromique. En effet, si on met dans un matras un poids d'un chromate pur et si on y ajoute un volume donné d'une solution de protochlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique en excès, en chauffant le mélange, on aura bientôt converti tout l'acide chromique en sesquioxyde de chrome, et une quantité proportionnelle de protochlorure d'étain aura passé à l'état de bichlorure; la portion restante de protochlorure d'étain sera déterminée, comme il a été dit précédemment, par la liqueur titrée de bichromate de potasse, et la solution d'iodure de potassium amidonnée; on dosera de même l'étain dans un même volume de la solution de protochlorure, et on fera la différence des deux cas.

ESSAI D'INDIGO[1].

Le dosage par les volumes a été appliqué par M. Perney à la détermination de la valeur de l'indigo. Ce chimiste a fondé sa méthode sur ce fait que l'indigo en présence de l'acide chlorhydrique est décoloré par une solution de bichromate de potasse. Descroizilles avait déjà proposé dans ce but l'hypochlorite de chaux.

Voici les manipulations très-simples qui servent à cet essai. On broie 0gr,64 d'indigo en poudre fine avec 3gr,544 d'acide sulfurique fumant, et on laisse digérer le mélange pendant douze ou quatorze heures dans un vase à l'abri du contact de l'air, en l'agitant de temps à autre. On se sert très-bien pour cette opération d'une fiole à fond plat fermant à l'émeri. Il convient d'intro-

[1] *Technologist*. Octobre 1853.

duire dans la fiole quelques morceaux de verre, qui, dans l'agitation, favorisent le contact de l'acide avec l'indigo, en empêchant celui-ci de se réunir en une pâte. Il est aussi utile de tenir la fiole dans un endroit où la température soit de 20° à 25°, afin que l'acide puisse mieux exercer son action ; une température supérieure nuirait en déterminant la formation d'acide sulfureux. La solution étant parfaite, on la verse dans 0lit,568 d'eau contenue dans une capsule, et on y ajoute 23 grammes d'acide chlorhydrique concentré ; à ce liquide, on ajoute les eaux de lavage de la fiole.

La liqueur titrée contient 0gr,486 de bichromate de potasse pur et sec dissous dans 100 parties d'eau en volume.

La burette étant remplie jusqu'au zéro, on verse avec elle la solution titrée de bichromate dans la solution d'indigo jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu, ce qu'on reconnaît en trempant un petit tube de verre dans le liquide et portant la goutte adhérente sur une feuille de papier blanc non collé ; on observe si la goutte laisse sur le papier une tache verdâtre ou bleuâtre ; la disparition totale de cette couleur est l'indice de la destruction complète de l'indigo. On n'a plus qu'à lire sur la burette pour savoir combien de divisions ont été employées, et partant combien de bichromate de potasse il a fallu pour produire la décoloration.

Les nombres qui ont été conseillés par l'auteur pour la prise d'essai de l'indigo et pour la quantité de bichromate de potasse ont été déduits d'une expérience faite sur de l'indigo bleu chimiquement pur ; de ces expériences il est résulté que 0gr,64 d'indigo pur sont décolorés complétement par 0gr,486 de bichromate. L'indigo qui a donné ces résultats sert de type ou de point de comparaison pour les autres, dont les centièmes en indigo pur sont indiqués par les centièmes du volume de la solution de bichromate.

Une méthode analogue à celle que nous venons de décrire a été proposée plus tard par M. Mohr[1]. Elle repose aussi, comme la précédente, sur l'action décolorante qui est exercée sur l'indigo par un acide oxygéné de très-facile décomposition ; et M. Mohr a donné la préférence à l'acide permanganique, à l'état de permanganate de potasse ou caméléon minéral.

Voici sa manière d'opérer : 1 gramme d'indigo à essayer est finement pulvérisé, introduit dans une fiole avec quelques gre-

[1] *Technologist*. Octobre 1854.

nats en grains (M. Perney emploie le verre avec un égal succès) et 12 à 15 grammes d'acide sulfurique concentré. On agite après avoir bouché la fiole, puis on place celle-ci dans un endroit modérément chaud et on l'agite encore de temps en temps pour favoriser la dissolution qui ne tarde pas à être complète. On verse ce liquide dans un vase plus grand, et on le délaye avec de l'eau de manière à obtenir 1 litre de liqueur. On prend 50 cent. cubes de cette liqueur; on y verse, au moyen d'une burette, une solution. de permanganate de potasse. Il faut avoir soin d'agiter le liquide continuellement pendant qu'on y verse le réactif. La fin de l'essai est indiquée par la disparition totale de la couleur, qui, d'abord bleue, passe au vert, qui disparaît à son tour. A ce point, on s'arrête et on observe combien de divisions de la burette ont été employées.

Au moyen de ces données, M. Mohr établit une comparaison entre divers indigos; mais il ne pense pas qu'on puisse, comme le fait M. Perney, comparer tous les indigos à un type chimiquement pur.

ESSAI DE SUCRE.

M. Barreswil a proposé une méthode de dosage par les volumes, permettant de doser le sucre de raisin et le sucre de canne dans les sucres du commerce, dans les jus sucrés, etc. Son procédé a été basé par lui sur une observation de M. Becquerel appliquée par M. Fromherz à la recherche qualitative du sucre. Ce procédé, ainsi que le pratique M. Barreswil, repose sur ces faits : 1º que le sucre de raisin, mis en contact avec une solution alcaline de tartrate de potasse et de cuivre, opère la réduction du bioxyde de cuivre en protoxyde insoluble ; 2º que le sucre de canne peut être facilement converti en sucre de raisin par l'ébullitiou avec une petite quantité d'acide sulfurique.

La liqueur d'épreuve de cuivre se prépare en faisant un mélange de sulfate de cuivre et de tartrate neutre de potasse ; on dissout ces deux sels, puis on y ajoute de la potasse caustique en quantité suffisante pour obtenir un liquide coloré en bleu foncé. Cette solution doit être titrée. Pour cela, on prend un volume déterminé de cette solution; on le verse dans une capsule de porcelaine; on y ajoute une assez grande quantité de potasse, puis on la précipite au moyen d'une solution de sucre de raisin. Celle-ci se prépare en pesant une quantité déterminée de sucre candi bien pur, le dissolvant dans l'eau acidulée avec de l'acide

sulfurique, faisant bouillir quelque temps le liquide, et l'étendant ensuite avec de l'eau jusqu'à ce qu'on ait un volume déterminé, par exemple 100 cent. cubes. On verse de cette solution peu à peu dans la solution de cuivre, jusqu'à ce que tout le cuivre ait été précipité à l'état de protoxyde. On voit combien de fractions du volume ont été employées pour la précipitation, et on trouve de suite le poids du sucre qui a produit cet effet. On sait que le sucre de canne, par la réaction avec l'acide sulfurique, se convertit en sucre de raisin.

Supposons maintenant qu'on veuille reconnaître combien de sucre réel se trouve dans un sucre brut : on prend un volume de solution de cuivre identique à la première, et un poids de sucre tel qu'étant pur il puisse précipiter tout le cuivre en protoxyde; on le dissout dans l'eau, on le traite par l'acide sulfurique et on l'ajoute à la solution de cuivre; s'il y a réduction incomplète, le liquide conservera en partie sa couleur bleue. On accomplira la précipitation par la solution titrée au moyen de laquelle on a titré la solution de cuivre, et on aura immédiatement l'expression de la quantité qui manquait au sucre essayé pour être équivalent au sucre candi.

On comprend que si on a un mélange de sucre de canne et de glucose, on pourra, par un essai préalable sur un poids donné de ce sucre dissous dans l'eau sans acide sulfurique, déterminer le glucose; puis, par un second essai sur une même quantité de ce sucre, modifiée par l'acide sulfurique, déterminer la totalité de glucose qu'il représente ; on a alors deux résultats, dont le premier doit être retranché du second; le reste est du glucose qui représente le sucre de canne contenu dans le mélange.

Remarque.—L'on emploie aujourd'hui généralement pour doser le sucre l'appareil connu sous le nom de *saccharimètre*. (V. *Saccharimétrie optique*, p. 446.)

ESSAI DE FÉCULE.

Le procédé saccharimétrique de M. Barreswil a été plus tard [1] soumis à de nouvelles épreuves par M. Fehling. Ce chimiste en a étendu l'usage à la détermination de la fécule dans les pommes de terre et dans les grains. L'auteur s'est assuré que la pectine, l'acide gallique et la gélatine, ajoutés en faibles proportions à la

[1] *Technologist*. Février 1853.

solution de sucre, ne changent en rien les résultats de ce mode de dosage. Il avoue qu'en opérant sur les sucs des plantes, on peut rencontrer des matières qui réagissent sur le sel de cuivre et compliquent les résultats; mais il ajoute que ces matières peuvent en général être éliminées par une solution d'acétate de plomb.

Voici quelques observations de ce chimiste à l'égard des conditions qui sont nécessaires pour que l'essai du sucre par le cuivre donne de bons résultats.

Les proportions des matières qu'on emploie pour préparer la solution d'essai de cuivre ne sont pas sans influence. Si on mêle le sulfate, le tartrate neutre de potasse et la potasse caustique dans certaines proportions, on a un liquide qui se décompose spontanément, ce qui complique les résultats. M. Fehling conseille de préparer le liquide d'épreuve en dissolvant 400 grammes de sulfate de cuivre pur et cristallisé dans 140 grammes d'eau; ajoutant, d'un autre côté, à une solution de 160 grammes de tartrate neutre de potasse dans un peu d'eau, 600 à 700 grammes de lessive caustique de soude pure ayant une densité de 1,12; on verse peu à peu la solution du sel de cuivre dans cette solution alcaline. Quand le mélange est fait, on étend le liquide d'eau en quantité convenable pour que son volume soit 11544 cent. cubes.

Pour appliquer ce procédé au dosage de la fécule, on la transforme en sucre de fruit par la réaction prolongée de l'acide sulfurique. Après la détermination, on se rappellera que l'équivalent du sucre de raisin est exprimé par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, tandis que l'équivalent de la fécule est $C^{12}H^{10}O^{10}$; que partant 2250 de sucre de raisin représentent 2025 de fécule.

M. Bloch a fait connaître, pour doser la fécule, un appareil qu'il désigne sous le nom de *féculomètre*. C'est un tube gradué dans lequel on place un poids constant des fécules à essayer et une quantité d'eau également constante. On agite vivement; la fécule tombe rapidement au fond, tandis que les substances plus légères restent en suspension, et l'on évalue la richesse de la fécule, qui se tasse très-facilement, d'après la hauteur qu'elle occupe dans le tube.

Dr SOBRERO.

ESSAI DES SUCRES PAR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Les phénomènes optiques sur lesquels est fondé ce procédé d'analyse ont été observés pour la première fois dans le quartz par Arago, et c'est dans ce cristal qu'il convient de les étudier tout d'abord quand on veut s'en faire une idée nette.

Lorsqu'un filet de lumière homogène et déjà polarisé (V. *Notions de physique*) traverse normalement une plaque de quartz taillée perpendiculairement à l'axe, ce filet subit en se propageant dans ce milieu une modification particulière : le plan qui passe par son axe et dans lequel la lumière se trouve polarisée tourne successivement autour de cet axe pendant le trajet, et si l'on examine sa direction à la sortie de la plaque, on reconnaît qu'elle s'est inclinée sur la direction primitive d'un angle d'autant plus grand que la plaque est plus épaisse. Certains échantillons de quartz exercent cette rotation vers la droite, d'autres au contraire l'exercent vers la gauche, mais avec une énergie toute pareille. Si la plaque a une épaisseur d'un millimètre, la rotation du rayon rouge extrême du spectre est de 17°30′, celle du violet de 44°5′; les couleurs intermédiaires éprouvent des déviations qui sont comprises entre ces limites. Les effets seraient doubles pour une plaque de 2 millimètres.

Un faisceau de lumière renfermant toutes les couleurs élémentaires dans la proportion qui constitue la lumière blanche et polarisé dans un plan unique se trouve, par le fait de son passage à travers un semblable milieu, polarisé dans autant de plans différents qu'il contient de couleurs élémentaires ; chacun de ces plans successifs est situé d'un même côté du plan primitif qui leur est commun et forme avec ce dernier un angle dièdre distinct. Ces angles deviennent doubles, triples, etc., lorsque les épaisseurs de la plaque traversée deviennent elles-mêmes doubles, triples, etc.

Ainsi : 1° le plan de polarisation de chaque couleur élémentaire est dévié d'un angle qui lui est propre et qui croît avec sa réfrangibilité ; 2° les rotations sont proportionnelles aux épaisseurs des plaques traversées. Ces lois ont été démontrées par M. Biot.

Il est facile de constater ces phénomènes en analysant le faisceau transmis par la plaque de quartz au moyen d'un prisme biréfringent. Si le faisceau ne renferme qu'une couleur élémentaire, le rayon ordinaire qui se trouvait éteint avant l'interposition de la plaque reparaît aussitôt que la plaque est interposée, et il faut

tourner le prisme d'un certain angle pour l'éteindre de nouveau. En opérant ainsi successivement sur chaque couleur élémentaire et avec des plaques de différente épaisseur, on arrive à vérifier complétement les lois précédentes.

Lorsqu'on observe un faisceau de lumière blanche et polarisée dans un plan unique, on reconnaît qu'il n'existe après son passage à travers la plaque aucune position du prisme analyseur pour laquelle l'un des faisceaux auxquels ce prisme donne naissance vienne à s'éteindre. On peut bien faire disparaître du faisceau ordinaire le rayon rouge, par exemple, mais alors on obtient une image qui est composée de toutes les autres couleurs, bien qu'elles y entrent avec des intensités différentes, et cette image paraît colorée. On peut de même éteindre une autre couleur quelconque du spectre, mais les autres couleurs subsistent avec des intensités variables; celles dont les plans de polarisation sont voisins du plan de la couleur éclipsée sont très-affaiblies; celles dont les plans plus éloignés se rapprochent de la section principale de l'analyseur le sont beaucoup moins et deviennent prédominantes dans la teinte de l'image que l'on considère. Cette image apparaît ainsi colorée des plus vives nuances à mesure qu'on fait tourner l'analyseur.

Fixons cet analyseur dans une position invariable et telle, que sa section principale soit perpendiculaire au plan primitif de polarisation supposé unique; supposons de plus que la plaque interposée ait une épaisseur de 3mm,75. On aperçoit alors une image qui est d'une teinte bleu violacé extrêmement sensible, car si l'on accole à la première plaque une seconde plaque d'une épaisseur même très-petite, on voit cette teinte virer soudainement au vert ou au rouge, suivant le sens de la nouvelle action.

Au lieu d'une seule plaque de 3mm,75, on peut en juxtaposer deux de même épaisseur mais de pouvoir contraire ; alors si l'une des moitiés de l'image devient rouge, l'autre sera verte, et ce contraste qui impressionne vivement l'œil permettra de reconnaître l'existence de pouvoirs rotatoires même très-faibles.

Pour mesurer les pouvoirs rotatoires que cette plaque à double rotation met si bien en évidence, on a imaginé de les contre-balancer au moyen de lames de quartz d'une épaisseur suffisante pour rétablir l'uniformité de teinte dans les deux parties de l'image. S'il faut une épaisseur d'un centième de millimètre pour faire disparaître la différence de teinte produite par l'action d'une substance, on en conclut que le pouvoir inconnu de la substance

est le même que celui d'une lame de quartz d'un centième de millimètre, et ainsi de suite. Le pouvoir d'une substance qui disperse la lumière polarisée d'après les mêmes lois que le quartz peut donc se mesurer par les épaisseurs de quartz qui lui font équilibre.

L'appareil de compensation se compose d'une plaque fixe, de sens et d'épaisseur arbitraires, et de deux lames mobiles taillées en biseau, de sens contraires à la plaque et susceptibles de présenter en glissant parallèlement l'une sur l'autre des épaisseurs variables; dans leur position normale, leur épaisseur est égale à celle de la plaque, et la résultante du système est nulle. L'uniformité de teinte de la plaque à double rotation est-elle troublée par l'interposition d'une substance active, on fait glisser les lames jusqu'à ce que l'identité soit rétablie, et l'on juge par cette marche du pouvoir de la substance relativement au quartz.

Cette seconde pièce forme avec la plaque à double rotation la partie essentiellement nouvelle du saccharimètre que nous allons décrire.

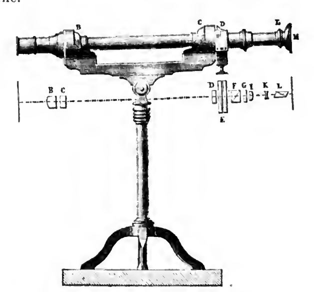


Fig. 163.—Saccharimètre de MM. Soleil et Duboscq.

Cet instrument est représenté, dans la figure ci-jointe, monté sur son pied et disposé pour une expérience.

La lumière entre en divergeant par un diaphragme situé à la partie antérieure et traverse successivement, après avoir été ramenée au parallélisme, plusieurs cristaux placés sur son trajet avant d'arriver à l'œil de l'expérimentateur placé à l'extrémité opposée en M. Ces cristaux se trouvent figurés en section horizontale sur une droite tracée au-dessous du corps de l'appareil et parallèle à son axe optique. On voit en B un polariseur lenticulaire formé d'un prisme de crown à surface convexe et d'un prisme biréfringent de spath; en C, une plaque à double rotation; en D et E, les pièces du compensateur, une plaque fixe et deux lames prismatiques mobiles; en F, un prisme analyseur formé d'un prisme de flintglass, d'un prisme de crown et d'un prisme biréfringent de spath; en G, une nouvelle plaque de quartz; en I et K, deux lentilles faisant office d'une lunette de Galilée; enfin, en L, un prisme de Nichol. L'intervalle qui sépare la plaque à double rotation du compensateur est destiné à recevoir un tube métallique de 20 centimètres de longueur, fermé de deux lames de verre et destiné à contenir les liquides dont on veut mesurer l'action rotatoire.

Le diaphragme circulaire placé au foyer du polariseur donne passage à un faisceau divergent de lumière fournie par une lampe à double courant d'air. Ce faisceau pénètre en se dédoublant dans le polariseur B; le faisceau extraordinaire va se perdre dans les parois noircies du tuyau; le faisceau ordinaire polarisé dans la section principale et rendu parallèle poursuit sa route et tombe normalement sur la plaque à double rotation; son plan de polarisation s'étale en éventail et symétriquement de chaque côté de la ligne de jonction des deux parties de cette plaque. Ce faisceau ainsi disposé franchit le compensateur, où il subit des actions de sens opposé qui se détruisent dans la position normale des lames mobiles, et arrive à l'analyseur, où il se décompose de nouveau; le faisceau extraordinaire est de nouveau éteint; le faisceau ordinaire pénètre à travers les dernières pièces qui constituent avec l'analyseur le *système oculaire* au dehors de l'instrument. Ce système, qui se compose de l'analyseur, d'une plaque de quartz, d'une lunette de Galilée et d'un prisme de Nichol mobile autour de son axe, permet à l'observateur de voir distinctement l'image de la plaque à double rotation, quelle que soit la portée de sa vue, et d'obtenir une série de teintes, parmi lesquelles on choisit celle qui offre la plus grande sensibilité. La plaque G et le prisme mobile L qui agissent sur la coloration de l'image forment un

ensemble qu'on appelle *recomposeur de teintes*. Il est aisé de se rendre compte de la manière dont cet effet se produit. Quand on opère avec la lumière d'une lampe et sur des liquides colorés, la teinte la plus sensible est une sorte de teinte *café au lait*.

Les lames prismatiques du compensateur sont montées sur deux cadres métalliques qui peuvent se mouvoir l'un sur l'autre au moyen d'un pignon à crémaillère terminé par un bouton ; ces cadres portent l'un un index en ivoire, l'autre une échelle dont les divisions correspondent à des variations d'épaisseur de centièmes de millimètres, à partir de la position normale qui correspond au zéro de la graduation.

Les dissolutions sucrées jouissent des mêmes propriétés rotatoires que le quartz. Une colonne de sirop de 20 centimètres renfermant $16^{gr},35$ de sucre de canne pur ($C^{12}H^{11}O^{11}$) par décilitre produit les mêmes effets qu'une plaque d'un millimètre, et il faut faire marcher le compensateur de 100 divisions pour rétablir l'identité de teinte dans les deux moitiés de l'image de la plaque à double rotation.

MARCHE DES ESSAIS. — *Vérification de l'instrument.* — Avant de procéder aux essais, on s'assure que l'instrument est parfaitement réglé. A cet effet, on remplit un tube successivement d'eau filtrée et de dissolutions contenant $16^{gr},35$, $8^{gr},17$, $4^{gr},85$, etc., de sucre pur par décilitre. Le saccharimètre doit marquer 0 pour l'eau filtrée, 100° pour la première dissolution, 50° pour la seconde, 25° pour la troisième, etc.

Titre des dissolutions. — Une dissolution contenant $16^{gr},35$ de sucre pur par décilitre marque 100 degrés. Par conséquent, toutes les fois qu'on voudra faire l'analyse d'une substance saccharine quelconque, on prendra $16^{gr},35$ de cette substance et on les dissoudra dans une quantité d'eau suffisante pour que le volume de la dissolution soit exactement d'un décilitre, et si elle marque 50°, on en conclura que sa richesse est de 50 p. 100.

Pour préparer cette dissolution, il est commode de se servir d'un petit ballon à fond plat et à col étroit sur lequel le volume normal se trouve indiqué par un trait.

Défécation et décoloration. — Lorsque les dissolutions sont troubles ou fortement colorées, on réserve dans le ballon un espace de quelques centimètres cubes que l'on remplit jusqu'au trait du décilitre avec une dissolution saturée de sous-acétate de plomb ; on agite le mélange pour que la réaction soit complète, et l'on filtre. Si la liqueur conservait, après cette opération, une teinte

rouge, ce qui arrive particulièrement pour les mélasses, il serait nécessaire de la filtrer sur le noir animal. On aurait soin de séparer la première partie de la filtration, à cause de l'absorption que le noir neuf exerce sur le sucre, et de ne recueillir que les dernières parties dont le titre n'est pas altéré.

Inversion. — Le sucre cristallisable dévie de gauche à droite le plan de polarisation; mis en présence des acides, il se transforme en sucre incristallisable exerçant une déviation de droite à gauche. Ces déviations de sens inverse ne sont pas, comme dans les échantillons dextrogyres et lévogyres de quartz, d'égale intensité. Il y a plus : le pouvoir du sucre incristallisable varie avec la température.

On soumet à l'action des acides, c'est-à-dire à l'inversion, des liqueurs déjà observées et dans lesquelles on soupçonne l'existence d'autres substances actives que le sucre cristallisable, mais dont l'action n'est pas modifiée par les acides. Voici comment on procède :

La liqueur, après avoir été observée, est versée dans un petit ballon dont le col est marqué de deux traits indiquant l'un 50 et l'autre 55 cent. cubes. On remplit jusqu'au premier trait avec la dissolution sucrée et jusqu'au second avec de l'acide chlorhydrique pur et fumant. On porte le ballon à une température de 68°, que l'on maintient pendant environ dix minutes ; on laisse refroidir et l'on observe, avec un tube de 22 centimètres de longueur, pour compenser l'effet produit par l'addition de l'acide. Ce tube est muni d'une tubulure dans laquelle se place un thermomètre dont on lit le degré au moment de l'observation.

Le nombre de degrés compris entre les deux lectures de l'échelle saccharimétrique dépend : 1° de l'action due au sucre cristallisable; 2° de l'action de sens contraire due à ce sucre interverti. Soit N ce nombre et T la température au moment de la seconde observation, la richesse R en centièmes de la substance saccharine se calcule au moyen de la formule suivante :

$$R = \frac{100\,N}{139 - 0{,}5\,(T - 10)}.$$

Si, par exemple, une dissolution marque + 75° avant l'inversion (à gauche du zéro de l'échelle), et après l'inversion — 20° (à droite du zéro) à la température de 15°, on aura :

$$R = \frac{100\,(75 + 20)}{139 - 0{,}5 \times 5} = 69{,}59.$$

Si la dissolution marque $+80°$ avant l'inversion et $+26°$ après, la température étant de 20°, on aura de même :

$$R = \frac{100(80-26)}{139-0,5\times 10} = 40,3.$$

Analyse des cannes à sucre.—On prend un échantillon de 200 gr. de canne coupée par tranches et on en exprime le jus au moyen d'une petite presse. On verse un décilitre de cette liqueur dans un petit ballon dont le col porte deux traits indiquant les capacités de 100 et de 110 cent. cubes, et l'on remplit jusqu'au second trait avec du sous-acétate de plomb. On agite, on filtre, et l'on observe avec un tube de 22 centimètres de longueur, si l'on n'aime mieux se servir d'un tube ordinaire et rehausser le résultat donné par l'observation d'un dixième, pour tenir compte des 10 cent. cubes dont le volume de la dissolution excède le volume normal.

Analyse de la betterave. — On place 200 grammes de pulpe dans un sac que l'on soumet à une pression lente qui doit se prolonger pendant environ un quart d'heure. La défécation et la décoloration s'opèrent avec le sous-acétate de plomb. Si ce jus marque 70°, cela veut dire qu'il contient en sucre pur et par décilitre une quantité égale à 70 centièmes du poids normal 16gr,35 ou 11gr,44; un hectolitre du même jus contiendra par conséquent 11,4 kilogr. de sucre cristallisable.

Analyse des sucres bruts. — On pèse 16gr,35 de matière, qu'on a eu soin de triturer à l'avance dans un mortier pour que la dissolution soit plus facile et plus prompte. Après la pesée, on introduit cette poudre au moyen d'un entonnoir dans un ballon d'un décilitre; on verse jusqu'au-dessous du trait de l'eau claire; on complète le volume normal avec du sous-acétate de plomb; on filtre et l'on observe.

Analyse des mélasses. — On prépare 3 décilitres de dissolution normale avec 49gr,05 de mélasse; la liqueur est soumise à une filtration sur le noir animal, à une décoloration par le sous-acétate, et enfin à une nouvelle filtration sur le noir.

La première filtration s'opère dans un long tube de verre dans lequel on a versé 80 cent. cubes de noir; on recueille à part un volume de la dissolution au moins égal à celui du noir et dont le titre est altéré par l'agent décolorant; le reste de la liqueur conserve son titre, et on le fait passer dix à douze fois dans le filtre jusqu'à ce qu'il ait atteint son maximum de décoloration. A ce moment, on verse les 80 cent. cubes de dissolution tenus en réserve, et l'on recueille environ 40 cent. cubes de la liqueur qui imbibe le

noir et qui se trouvent déplacés par le dernier empli; on obtient en totalité environ 2 décilitres d'une dissolution dont le titre est régulier.

La liqueur ne présente alors qu'une teinte jaune qui ne gêne plus les observations; on en prend le titre et l'on procède à l'inversion. L'action de l'acide développe une teinte rouge foncé qu'il est nécessaire de faire disparaître pour passer à la seconde épreuve. Il suffit, pour cela, d'une décoloration par le sous-acétate de plomb et d'une filtration sur une nouvelle quantité de noir.

Dans les opérations précédentes, lorsqu'il y a lieu de craindre que le titre de la substance soumise aux essais soit altéré par la présence de matières étrangères, telles que les glucoses (sucre de fécule, de raisin, de diabète), il faut avoir soin de porter la dissolution, après qu'elle vient d'être préparée, à une température de 80° environ. Le pouvoir variable de ces sucres décroît rapidement et s'arrête à un point fixe. Le titre réel ne peut alors être exactement connu que par la double épreuve de l'observation directe et de l'inversion.

Dans le cas où la matière renferme une petite quantité de chaux combinée au sucre que l'on se propose de doser, il suffit de verser dans la dissolution de l'acide acétique en excès. Cette combinaison, qui masque en partie l'action rotatoire du sucre cristallisable, se détruit, et le sucre reprend son pouvoir avec l'intensité qui lui est propre.

Enfin, si l'on traite un jus de betterave ou d'une autre plante dans laquelle on ait constaté la présence de l'asparagine, on soumet la liqueur d'épreuve à l'observation directe, à une seconde observation après inversion, et à une troisième observation après saturation de l'acide chlorhydrique par la soude. L'asparagine libre exerce une action rotatoire de droite à gauche; en présence de l'acide, cette action change de sens et acquiert une intensité trois fois et demie plus grande; par la saturation, elle s'annule. Supposons que le premier essai donne 77° saccharimétriques, le second — 23 à la température de 21° et le troisième — 26,5 à la même température. La différence 26,5 — 23 ou 3,5 mesure l'action de l'asparagine en présence de l'acide. Son action initiale étant trois fois et demie plus faible est représentée par 1; en rehaussant de cette quantité le titre direct 77 et appliquant la formule donnée ci-dessus, on obtiendra pour le titre définitif :

$$R = \frac{100\,(78 + 26,5)}{139 - 0,5 \times 11} = 78,28.$$

Le dosage du sucre cristallisable est jusqu'à présent l'application la plus importante qui ait été faite, au point de vue industriel, des propriétés optiques appelées *rotatoires;* mais ces propriétés sont communes à un grand nombre de substances organiques et peuvent être utilisées pour déterminer avec succès la richesse des dissolutions de ces substances.

L. BUAU.

CHAPITRE IV.—POIDS SPÉCIFIQUES.— ARÉOMÉTRIE.

Les efforts qu'il faut exercer pour soutenir des corps de même volume mais d'espèce différente ne sont pas de même grandeur. Cette notion expérimentale est sans doute bien ancienne, et il y a lieu de croire qu'elle a précédé l'invention de la balance et de tout moyen précis de comparaison. Il nous arrive encore quelquefois de peser les corps sur le plat de la main pour en reconnaître la nature, et il n'est pas invraisemblable de supposer que cette expérience presque instinctive ait été imaginée et mise en pratique de bonne heure.

Quoi qu'il en soit, si, au lieu de cette comparaison grossière, on mesure à la balance les poids à volume égal des divers corps solides, liquides et gazeux, on trouve que les nombres qui les expriment sont différents, et si l'on prend l'un d'entre eux, celui qui est relatif à l'eau, par exemple, pour unité commune, on obtient une série de rapports qui s'étendent entre des limites très-éloignées. Ces rapports constituent un caractère utile pour établir le signalement des corps, en déterminer l'espèce : on les appelle *poids spécifiques.*

Dans le système métrique de poids et mesures, *le poids spécifique de l'eau à 4°,1 est pris pour unité,* puisqu'un centimètre cube d'eau à cette température pèse un gramme. Il suit de là que le poids spécifique d'un corps quelconque n'est autre chose que le poids d'un centimètre cube de ce corps.

PROCÉDÉS DE MESURE.

BALANCE HYDROSTATIQUE. — *Solides.* — Le procédé direct pour trouver le poids spécifique d'une substance solide consisterait à tailler dans cette substance un corps géométrique dont le volume fût précisément égal à un centimètre cube; mais ce procédé offri-

rait de trop grandes difficultés pratiques. On pèse un échantillon de la substance sans se préoccuper de son volume; soit G son poids. On le suspend ensuite par un fil très-fin au crochet fixé au-dessous de l'un des plateaux d'une balance, et après avoir établi l'équilibre on immerge le corps dans un vase plein d'eau pure. Aussitôt le fléau de la balance s'incline; soit g le poids nécessaire pour rétablir l'équilibre. D'après le principe d'Archimède (V. *Notions de physique*), g représente le poids d'un volume d'eau égal à celui du corps; ce volume est donc égal à g centimètres cubes. En divisant le poids G par ce nombre, on aura le poids du centimètre cube d'un corps, c'est-à-dire le poids spécifique cherché.

Cette méthode est applicable aux corps volumineux, aux masses métalliques, ou bien encore aux pièces qui ont reçu un travail qui ne permet pas d'en détacher un fragment.

Liquides.—On suspend au crochet de la balance au moyen d'un fil très-fin une petite bouteille de verre B lestée avec du mercure, dont la partie supérieure est fermée à la lampe et terminée en forme d'anneau. L'équilibre étant établi, on la submerge dans un vase plein du liquide dont on cherche le poids spécifique La perte de poids que la bouteille éprouve représente le poids G d'un volume de liquide égal à celui de la bouteille. On répète la même opération avec de l'eau pure; on obtient ainsi le volume g de la bouteille.



Fig. 164.

On effectue la division $\frac{G}{g}$, et le quotient exprime le poids d'un centimètre cube de liquide.

PROCÉDÉ DU FLACON.—*Solides.*—Si le corps est en poudre ou s'il est de petites dimensions, on détermine son poids G comme tout à l'heure; mais pour trouver son volume, on suit une marche différente. On prend un flacon de goulot assez large; on le ferme exactement au moyen d'un bouchon usé à l'émeri et surmonté d'un tube capillaire sur lequel on marque un trait. On le remplit d'eau distillée jusqu'à ce trait, et, après l'avoir essuyé avec soin, on le place sur le plateau de la balance à côté du corps; on note le poids P auquel ils font équilibre. Ce poids connu, on introduit le corps dans le flacon; on affleure de nouveau au trait, on essuie et on pèse. Le nouveau poids P′ est

Fig. 165.
Flacon à densité.

plus petit que le précédent et la différence *g* représente le volume d'eau expulsée par le corps. On connaît donc le poids du corps G et son volume *g*.

Liquides. — Le flacon F employé pour les liquides a la forme d'un petit ballon dont le col étiré en un tube fin se termine par un entonnoir; un trait *tt'* gravé sur ce tube détermine avec une grande exactitude le volume sur lequel on opère.



Fig. 166.—Ballon à densités.

On pèse le flacon vide, plein de liquide et plein d'eau. Au moyen de ces trois pesées, on obtient le poids du liquide et son volume.

PROCÉDÉ ARÉOMÉTRIQUE.—Ce procédé est fondé sur le même principe que celui de la balance hydrostatique. Si l'on appelle P le poids d'un flotteur, V la partie immergée, D le poids spécifique du liquide, on aura dans le cas de l'équilibre $P = VD$. L'examen de cette formule conduit à trois conséquences remarquables, à chacune desquelles se rattache une classe particulière d'aréomètres.

I. La première est celle des *aréomètres-balances :* elle répond au cas où D est constant dans la formule, c'est-à-dire au cas où le flotteur plonge toujours dans le même liquide.

Aréomètre à poids de Nicholson.—Il se compose d'un cylindre en cuivre ou en fer-blanc; il porte à la partie supérieure une tige déliée surmontée d'une capsule et à la partie inférieure une corbeille suspendue par un crochet. Un trait *tt'* marqué sur la tige détermine le volume constant du flotteur.



Fig. 167.—Aréomètre de Nicholson.

Pour faire une pesée, on le plonge dans l'eau pure et on charge la capsule de poids titrés jusqu'à ce que le plan de flottaison passe par *tt'*. On enlève les poids, on les remplace en partie par le corps à peser et on rétablit l'affleurement. Cette double opération n'est autre chose qu'une double pesée. On connaît donc le poids G du corps. On obtiendra son volume en le faisant passer de la capsule dans la corbeille; le flotteur émerge aussitôt au-dessus de *tt'*, et le poids nécessaire pour le maintenir représente le volume cherché.

Aréomètre à échelle. — Il se compose d'une boule sphérique de verre S, soudée à l'extrémité d'une tige cylindrique portant une capsule C; entre la boule S et le lest se trouve une chambre C'

munie d'une ouverture assez grande pour permettre l'introduction du corps. La tige, d'une longueur de 15 à 20 centimètres, porte dans son intérieur une échelle divisée en demi-millimètres.

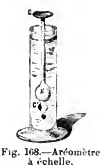


Fig. 168. — Aréomètre à échelle.

L'instrument affleurant à la division 0 dans l'eau pure, on place le corps à peser sur la capsule supérieure C; si le flotteur s'enfonce de n divisions, on en conclut que le poids du corps est représenté par n. On retire le corps de la capsule C pour le placer dans la chambre C'. Il perd une partie de son poids par le fait de son immersion, et le flotteur émerge jusqu'à la division n' au-dessus de n; n-n' est le poids d'un volume d'eau égal à celui du corps. Le rapport $\frac{n}{n-n'}$ indiquera le poids spécifique.

II. *Aréomètre à volume constant.* — Si un flotteur déplace des volumes égaux dans divers liquides, les divers poids sous lesquels il opère ce déplacement constant sont entre eux dans le même rapport que les poids spécifiques des liquides déplacés. C'est le cas où D est variable dans la formule et V constant; il renferme la seconde classe d'aréomètres.

Densimètre à volume métrique constant. — La forme de cet instrument est celle qui convient à un aréomètre destiné à flotter dans tous les liquides, depuis les plus légers jusqu'aux plus denses qu'on ait l'occasion d'observer. La partie renflée représente un solide de révolution convexe à la partie supérieure et dont la partie opposée est allongée en forme de col et converge coniquement vers le point d'attache du lest. La tige, implantée verticalement sur la convexité, porte, à quelques centimètres au-dessus, soit un plateau, soit un arrêt circulaire obtenu en soufflant une boule vers cet endroit et l'aplatissant ensuite sur elle-même; dans ce dernier cas, des poids cylindriques percés dans l'axe se coulent sur la tige et viennent se superposer sur cette plate-forme en se centrant d'eux-mêmes autour de l'axe de l'instrument. Pour plus de commodité, on fait exécuter en aluminium la division du gramme. Enfin un trait, gravé sur la tige ou sur une échelle fixée dans


Fig. 169. — Densimètre à volume constant.

son intérieur, détermine le volume constant du densimètre. Cet élément étant arbitraire, on peut lui donner telle grandeur qu'on voudra; mais il y a avantage sous tous les rapports à choisir un volume métrique. Le décilitre est le plus convenable pour les pesées dans lesquelles on dispose d'une quantité suffisante de liquide.

Pour déterminer le poids spécifique d'un liquide au moyen de ce flotteur, on le plonge dans le liquide et l'on coule des poids sur la tige jusqu'à ce que l'affleurement ait lieu. Si le poids propre du flotteur est de 100 grammes et la charge additionnelle de 12 grammes 5 décigrammes, le poids d'un centimètre cube du liquide ou le poids spécifique cherché sera 1gr,125.

Les indications de ce densimètre, à la température ordinaire, sont approchées à moins d'un millième. Les conditions auxquelles sa construction est assujettie en font un véritable étalon.

III. *Aréomètre à volume variable.* — Ces instruments sont fondés sur ce principe : si un flotteur dont le poids est invariable plonge dans divers liquides, les volumes immergés sont en raison inverse des poids spécifiques de ces liquides.

ÉCHELLE DENSIMÉTRIQUE. — *Densimètre.* — Pour le construire, on choisit une tige de verre T de 3 à 5 millimètres de diamètre et d'une longueur de 10 à 15 centimètres; son diamètre extérieur doit être sensiblement constant dans toute son étendue; on la soude à un tube V beaucoup plus large. On chauffe ce tube à la lampe à une certaine distance de la première soudure, on l'étrangle en ce point et on souffle à l'extrémité une boule L en forme d'olive qui doit renfermer le lest. On introduit dans cette olive une petite quantité de mercure, suffisante pour que l'instrument, plongé dans l'eau pure, affleure vers le sommet ou vers l'origine de la tige T, suivant qu'on le destine à peser des liquides plus pesants ou plus légers que l'eau. Son poids est généralement de 20 à 25 grammes. Cela fait, on enroule dans l'intérieur de la tige une échelle en papier sur laquelle se trouvent tracées des divisions espacées suivant une certaine loi; la première de ces divisions correspond à 1,00 poids spécifique de l'eau, la dixième à 1,01, la vingtième à 1,02, etc.; des divisions intermédiaires correspondent à des accroissements de poids spécifiques égaux à 0,001.



Fig. 170. Densimètre.

On place l'échelle de manière que le flotteur plongé dans l'eau

pure marque 1,00 ; on retire l'instrument de l'eau et on l'immerge dans un autre liquide dont le poids spécifique déterminé à l'avance est tel que le flotteur remonte ou descende de toute la longueur de sa tige. Si l'échelle a été convenablement choisie, le densimètre affleurera à la division correspondante au poids spécifique du liquide. S'il en est ainsi, on fixe l'échelle et on ferme l'instrument ; dans le cas contraire, on prend avec un compas la distance des deux points d'affleurément et on choisit dans le jeu d'échelles dont on dispose celle qui convient.

Concordance des densimètres. — Tous les densimètres placés dans les mêmes circonstances donnent les mêmes indications, quels que soient leur forme et leur volume. En effet, si, après les avoir plongés dans l'eau pure, on les plonge dans tout autre liquide, la partie dont chacun d'eux émergera au dehors ou s'immergera au dedans de ce liquide est une fraction constante du volume immergé dans l'eau pure. Ces instruments sont par conséquent comparables entre eux.

Trois conditions sont nécessaires pour qu'un densimètre soit bien gradué : 1° que sa tige soit cylindrique ; 2° que le tracé de son échelle soit exact ; 3° que cette échelle ait été ajustée sur deux points au moins. Elles sont difficiles à remplir. Aussi trouve-t-on rarement dans le commerce des instruments de cette espèce qui soient bien construits. Le calibrage de la tige d'un thermomètre et les déterminations des points fixes 0° et 100° sont incontestablement des opérations plus faciles à exécuter que les précédentes. On ne doit, par conséquent, pas être surpris que ce dernier instrument ait atteint une perfection dont le premier est bien loin d'approcher.

Le densimètre sert, dans les fabriques de sucre, pour peser les jus de betterave au moment où ils coulent dans les chaudières de défécation ; on l'emploie pour peser les sels de soude, les salpêtres, l'ammoniaque, l'éther, les huiles, etc. Il est aujourd'hui d'un usage presque général, et il tend à remplacer, dans l'industrie, le commerce et entre les mains des agents de perception, tous les autres flotteurs à graduations arbitraires, tels que l'aréomètre de Baumé, etc.

ÉCHELLE VOLUMÉTRIQUE.—*Volumètre.*—Nous avons comparé jusqu'ici les poids des corps sous le même volume ; on peut intervertir les termes de cette comparaison et considérer les volumes des corps sous le même poids. On arriverait ainsi à établir une série de rapports exprimant les volumes des corps sous l'unité de poids et que nous appellerons *volumes spécifiques*. Les poids et les

volumes spécifiques sont évidemment des quantités réciproques, de sorte que l'on peut passer des uns aux autres par une simple opération de calcul qui consiste à diviser l'unité par le rapport connu, le poids spécifique par exemple, le quotient de la division représente le volume spécifique, c'est-à-dire le nombre entier ou fractionnaire de centimètres cubes qui correspond à 1 gramme de matière, le volume spécifique de l'eau étant égal à l'unité.

On peut obtenir directement le volume spécifique d'un liquide au moyen d'un flotteur qui ne diffère du précédent que par le tracé de l'échelle. On l'appelle *volumètre.*

Pour graduer un volumètre destiné à mesurer les volumes spécifiques plus petits que l'unité, on plonge le flotteur dans l'eau pure et l'on place l'échelle de manière que le point 1,00 coïncide avec le plan de flottaison; on le plonge ensuite dans une dissolution saline de volume spécifique déterminé, 0,75 par exemple. L'échelle étant convenablement choisie, le volumètre affleurera actuellement à la division correspondant à ce nombre. L'intervalle est divisé en 25 parties égales et les divisions prolongées jusqu'au bas de la tige. Ainsi les degrés de l'échelle volumétrique sont égaux entre eux et représentent des accroissements constants, des centièmes du volume normal du flotteur.

On procède d'une manière analogue pour graduer des volumètres destinés à mesurer des volumes spécifiques plus grands que l'unité.

ÉCHELLES A RICHESSE.—Les indications des flotteurs à volume variable sont relatives aux poids ou aux volumes spécifiques des liquides. Ces quantités sont les seules qu'ils mesurent immédiatement et les seules aussi qu'il soit permis de noter sur leurs échelles sans altérer le sens réel de leurs indications. Toute graduation en dehors des précédentes est donc défectueuse. Ces instruments auront toute leur utilité lorsqu'on aura dressé des tables qui mentionnent en regard des poids ou des volumes spécifiques pris à une température déterminée la composition correspondante de chaque dissolution. Un travail de cette espèce a été fait pour les mélanges d'alcool et d'eau ; seulement on a cru devoir supprimer les poids spécifiques et mentionner à leur place les richesses.

Alcoomètre centésimal[1]. — L'instrument, convenablement lesté,

[1] La loi du 24 juin 1824 relative à la perception des droits sur les alcools a substitué au pèse-liqueur de Cartier, à échelle arbitraire, qui était en usage avant cette époque, l'alcoomètre centésimal.

est plongé dans l'alcool absolu, puis successivement dans des mélanges d'alcool et d'eau dont la richesse estimée en volumes décroît de centième en centième depuis l'alcool absolu jusqu'à l'eau pure. On obtient ainsi tous les points de l'échelle compris entre 0 et 100. L'alcoomètre est gradué à la température de 15°. Les tables qui l'accompagnent indiquent la correction qu'il faut faire subir à ses indications apparentes lorsque la température est différente et qu'elle varie entre les limites de 0° et 30°. Si cette température est inférieure à 15°, la correction est positive; elle est négative dans le cas contraire.

ÉCHELLES ARBITRAIRES.—*Aréomètre de Baumé.*—Les hydroscopes des anciens étaient en métal et portaient sur leur tige une division en parties égales. Ces instruments n'étaient pas comparables, mais ils présentaient des points de repère au moyen desquels on pouvait facilement s'assurer si tel liquide était plus ou moins pesant que tel autre.

Dans le siècle dernier, Baumé modifia cette graduation.

Gay-Lussac a dressé une table de conversion des degrés de l'aréomètre de Baumé en poids spécifiques ou en degrés de l'échelle densimétrique. Il résulte des expériences auxquelles il s'est livré à ce sujet que 7° Baumé correspondent à 1,048, 1,050 ou 1,051 du densimètre. On voit par là combien ces anciens instruments sont peu exacts. Nous croyons utile de mettre sous les yeux du lecteur cette table, qui permet d'interpréter les indications de l'échelle de Baumé qui se trouvent dans les anciens ouvrages.

ÉCHELLE de BAUMÉ.	ÉCHELLE DU DENSIMÈTRE (Poids spécifique)	ÉCHELLE de BAUMÉ	ÉCHELLE DU DENSIMÈTRE (Poids spécifique)	ÉCHELLE de BAUMÉ	ÉCHELLE DU DENSIMÈTRE (Poids spécifique)
0	1,000	17	1,132	34	1,301
1	1,006	18	1,140	35	1,312
2	1,013	19	1,148	36	1,324
3	1,020	20	1,157	37	1,336
4	1,028	21	1,167	38	1,349
5	1,035	22	1,176	39	1,361
6	1,042	23	1,186	40	1,374
7	1,050	24	1,195	41	1,386
8	1,058	25	1,205	42	1,400
9	1,065	26	1,215	43	1,413
10	1,073	27	1,225	44	1,427
11	1,081	28	1,235	45	1,441
12	1,090	29	1,246	46	1,456
13	1,100	30	1,256	47	1,470
14	1,106	31	1,267	48	1,485
15	1,114	32	1,278	49	1,500
16	1,125	33	1,289	50	1,515

Le pèse-liqueur de Cartier avait une graduation complètement arbitraire. Les constructeurs le fabriquaient conformément à des modèles qui leur étaient fournis par l'administration. Gay-Lussac a également dressé une table de correspondance de ce pèse-liqueur avec l'alcoomètre. Cette table, utile au moment où l'alcoomètre venait d'être substitué au pèse-liqueur, n'a plus d'intérêt, aujourd'hui que ce dernier instrument, si défectueux du reste, n'est plus en usage, et nous ne la reproduirons pas.

On appelle pèse-acides, pèse-sels, pèse-sirops, pèse-urines, etc., des aréomètres gradués suivant les principes de Baumé.

TABLEAU DES POIDS SPÉCIFIQUES DE QUELQUES CORPS.

SOLIDES.

Platine laminé	22,69	Orme	0,800
— purifié	19,50	Cèdre	0,561
Or fondu	19,5	Peuplier ordinaire	0,383
Mercure	13,596	Liége	0,240
Argent fondu	10,5	Glace	0,930
Cuivre en fil	8,87	Spath d'Islande	2,723
Laiton	8,40	Spath pesant	1,70
Acier	7,8	Gypse	2,33
Fer	7,8	Émeraude	2,7
Étain fondu	7,291	Lazulite	2,90
Zinc	6,861	Tourmaline	3,40
Diamant	3,531	Magnésite (écume de mer)	2,5
—	3,501	Malachite	3,50
Marbre	2,837	Cryolithe	2,90
Cristal de roche	2,653	Topaze	3,50
Flint-glass	3,329	Rubis	4,28
Verre de Saint-Gobain	2,488	Saphir	3,99
Bois de hêtre	0,852	Perles	2,75
Frêne	0,745	Corail	2,68

LIQUIDES.

Eau distillée (4°)	1,000	Huile d'olive	0,915
Eau de mer	1,027	Naphte	0,847
Acide sulfurique concentré	1,84	Acide acétique concentré	1,068
Alcool absolu	0,794	Essence d'amandes amères	1,043
Éther sulfurique	0,715	— de carmin	0,909
Essence de térébenthine	0,870	— de cannelle	1,010
Esprit de bois	0,821	Vin de Bordeaux	0,994
Sulfure de carbone	1,293	— de Bourgogne	0,991
Acide azotique	1,451	Jus de betterave	1,050
Lait	1,03	Sirop concentré	1,400

L. RUAU.

CHAPITRE V.—ESSAIS D'OR ET D'ARGENT.

DÉFINITIONS ET APPAREILS — Les matières d'or et d'argent, c'est-à-dire les monnaies, les alliages renfermant ou, suivant l'expression technique, *tenant* de l'or et de l'argent, les cendres des orfèvres, etc., sont sujettes à deux modes d'essais dont l'importance peut être facilement appréciée par la valeur de ces métaux. L'un de ces modes d'essais est tout spécial, l'autre n'est qu'une application de la méthode générale d'essais par les volumes.

Le premier de ces procédés, désigné sous le nom de *méthode par coupellation*, est basé sur ce fait que les métaux précieux, c'est-à-dire l'or, l'argent, le platine, etc., chauffés dans une atmosphère oxydante à la surface d'un corps poreux tel que la cendre d'os calcinés, se maintiennent en fusion à l'état métallique, et restent sans s'oxyder à la surface du corps poreux; tandis que les autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, etc., s'oxydent et peuvent même être entraînés par la fusion de l'oxyde de plomb dans la masse du corps poreux.

Le deuxième, qui s'applique spécialement au dosage de l'argent, repose sur ce fait que l'on peut, au moyen d'une solution titrée de chlorure de sodium, précipiter à l'état de chlorure insoluble tout l'argent renfermé dans une dissolution azotique de ce métal.

Nous décrirons successivement l'une et l'autre de ces méthodes en insistant sur la séparation de l'or et de l'argent ou *départ*, et sur le mode d'essai des alliages renfermant simultanément plusieurs des métaux précieux que nous avons cités.

Mais il nous faut d'abord exposer quelques définitions et indications générales.

Balance. — Une balance d'essais doit être sensible au quart de milligramme. Elle est enfermée dans une cage vitrée qui sert à la garantir de toutes les influences extérieures et particulièrement de l'humidité. La balance étant dans ces conditions, il faut, pour qu'une pesée soit exacte, que l'aiguille reste immobile au milieu du cadran, le rideau de la cage étant fermé.

Boîtes de poids. —Les bottes de poids dont se sert l'essayeur sont composées d'un poids de 1 gramme et de ses subdivisions :

Un poids de cinq cents milligrammes.	Deux poids de dix milligrammes.
Un poids de deux cents »	Un poids de cinq »
Deux poids de cent »	Un poids de deux »
Un poids de cinquante »	Deux poids de un. »
Un poids de vingt »	Deux poids de demi-milligramme.

A côté de cette boîte, l'essayeur en emploie une autre qu'il désigne sous le nom de *boîte à l'or*, tandis que la première est connue sous le nom de *boîte à l'argent*. Cette boîte diffère considérablement de la première. En effet, comme les essais d'or sont toujours exécutés sur une prise d'essai d'un demi-gramme, il faut, pour avoir le titre réel, doubler le poids du résultat obtenu. Pour obvier à cet inconvénient, on emploie des boîtes de poids divisées et dénommées comme la boîte de poids type, mais dont chaque poids n'est en réalité que la moitié de celui qu'il indique ; de cette manière, il suffit de lire les poids pour obtenir le titre réel. Ces poids sont ordinairement jaunes, pour ne pas être confondus avec ceux de la boîte de poids type, qui sont blancs.

Le premier soin d'un essayeur, avant de se servir d'une boîte de poids, doit être de la visiter entièrement. Pour cela, il faut, en opérant par la méthode des doubles pesées, constater que les deux poids de demi-milligramme sont parfaitement égaux entre eux, puis ensuite que ces deux poids réunis pèsent exactement 1 milligramme; puis encore, que les deux poids de milligramme reconnus égaux sont ensemble égaux au poids de 2 milligrammes; puis que les deux poids de 1 demi-milligramme, les deux poids de 1 milligramme et le poids de 2 milligrammes pèsent 5 milligrammes, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on arrive à ce résultat que le poids de 1000 milligrammes pèse exactement autant que tous les poids réunis ensemble.

Cette vérification faite, quel que soit le rapport du poids de gramme que renferme sa boîte avec le poids du gramme étalon, l'essayeur pourra opérer en toute sûreté, la condition indispensable étant remplie, c'est-à-dire un rapport relatif exact entre toutes les divisions d'un même poids.

Il résulte naturellement de ces observations qu'il faut toujours terminer les expériences avec les poids qui ont servi à peser la prise d'essai primitive. En effet, deux boîtes de poids peuvent réunir toutes les conditions nécessaires pour donner séparément des résultats parfaitement exacts et présenter cependant entre elles des différences très-nettement appréciables.

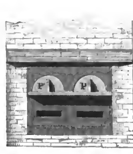
Brucelles.—Les poids ainsi que les morceaux d'essais sont maniés avec de petites pinces dites *brucelles*.

Moufles.—Le moufle est un vase mince en terre cuite ayant la forme d'une voûte demi-cylindrique fermée par un plancher horizontal. Cet appareil, dont l'ouverture est entièrement libre,


Fig. 171.—Moufle.

porte sur chaque côté une fente qui, plus tard, lorsque le moufle est placé dans le fourneau doit permettre l'introduction de l'air et faciliter le tirage.

Fourneau à moufles.—L'instrument essentiel de l'essayeur est le fourneau de coupellation à reverbère ordinaire carré, au milieu duquel se trouvent un moufle ou deux moufles juxtaposés. Les extrémités de chacun d'eux s'ouvrent à la partie extérieure du fourneau, tandis que l'extrémité fermée, éloignée de quelques centimètres de la partie opposée intérieure du fourneau, est entièrement au milieu d'un foyer incandescent.



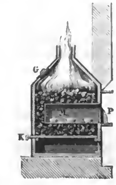


Fig. 172.—Fourneau à moufles.

M, moufle renfermant les coupelles. | K, grille du foyer.
P, P' portes des moufles. | G. gueulard pour charger le fourneau.

Le fourneau se charge par derrière Il est d'ailleurs masqué par un petit mur dans lequel on a pratiqué une ouverture de la grandeur de l'entrée des moufles. Cette disposition a pour but d'abriter d'une chaleur trop grande qui incommoderait l'opérateur.

En avant, au niveau de l'entrée des moufles, se trouve une petite tablette sur laquelle se meuvent les portes mobiles P, P' destinées à fermer l'entrée de ces moufles.

Coupelles.—Dans les moufles du fourneau que nous venons de décrire, on place les coupelles. Celles-ci sont de petites capsules offrant à l'intérieur une

Fig. 173.—Coupelle.

forme hémisphérique, à l'extérieur celle d'un tronc de cône renversé. Elles sont formées de cendre d'os cal-

cinés (phosphate de chaux tribasique) que l'on rassemble sous forme cohérente au moyen d'un moulage par pression. C'est dans ces coupelles que sont placées les matières à essayer; lorsque, l'essai terminé, ces matières reviennent du moufle sous forme d'une petite sphère métallique fondue, on donne à celle-ci le nom de *bouton de retour*.

ESSAI D'ARGENT PAR LA VOIE SÈCHE.

La coupellation est fondée sur la propriété que possèdent les coupelles d'absorber, sous l'influence d'une température élevée et à la faveur de l'oxyde de plomb, les oxydes des métaux oxydables au rouge sombre. D'après cette définition, on conçoit que la quantité de plomb à employer pour déterminer l'oxydation des matières unies à l'argent doit être proportionnée à la richesse de l'échantillon, et d'autant plus considérable que la quantité de métal étranger à l'argent est plus grande. Aussi, avant de procéder à l'essai réel, est-il nécessaire de faire un essai approximatif de l'alliage, pour en conclure la quantité de plomb nécessaire à la réussite de l'analyse.

On obtient ce titre approximatif en passant à la coupelle un décigramme de l'alliage avec un grand excès de plomb, 1 gramme par exemple. Si, après cet essai, le bouton de retour pèse 905 milligrammes, le *titre approximatif*, la *richesse en fin*, c'est-à-dire la proportion d'argent pour 100 parties d'alliage sera de 905 milligrammes.

La pierre de touche peut servir également à déterminer le titre d'un alliage d'argent à essayer. Pour cela, on produit sur cette pierre plusieurs traces (*touches*) en la frottant avec des alliages à titres connus, différant les uns des autres de 20 millièmes et se rapprochant autant que possible du titre du lingot à essayer.

On forme ensuite à côté de chacune des traces ainsi obtenues des touches de même grandeur avec l'alliage à titrer. Comparant alors entre elles les deux touches qui offrent les nuances les plus semblables, on obtient le titre avec une approximation de 10 milligrammes environ.

Une fois le titre approximatif établi, l'essayeur sait quelle quantité de plomb il doit employer; il lui suffit, pour cela, de se rapporter au tableau suivant, dont les nombres ont été établis par l'expérience et qui indiquent la quantité de plomb convenable pour bien réussir, pour *passer* un essai.

TITRE DE L'ARGENT.	QUANTITÉ DE CUIVRE.	PLOMB NÉCESSAIRE à l'affinage de l'essai.
1000	0	0,3
997	3	0,4
995	5	0,5
990	10	1
980	20	2
960	40	3
950	50	4
930	70	5
915	85	6
900	100	7
890	110	8
850	150	9
800	200	10
700	300	12
600	400	14
500 à 0	500 à 1000	15 à 18

Supposons donc que l'essai approximatif ait montré que l'alliage renfermait 0gr,905 d'argent par gramme, ou était au titre de 905 milligrammes, il faudra employer, d'après le tableau précédent, 7 grammes de plomb pour le coupeller.

On pèse donc 1 gramme de l'alliage que l'on enveloppe avec soin dans un papier fin ne donnant pas de résidus sensibles par l'incinération. Cette opération terminée et le fourneau à essais étant à une température rouge, on porte avec les pincettes dans la coupelle placée environ au tiers de la profondeur du moufle 7 grammes de plomb, et l'on attend que la fusion soit complète. On ajoute alors avec précaution la prise d'essai (1 gramme de l'alliage), et l'on ferme la porte pour donner aux métaux la température nécessaire à leur fusion.

Le papier qui enveloppe la prise d'essai brûle d'abord, puis l'alliage se mélange avec le plomb et le tout ne forme bientôt plus qu'un bain parfaitement liquide. Il faut alors tenir la porte du moufle à moitié ouverte, d'abord pour donner entrée à l'air qui détermine l'oxydation du bain métallique, et ensuite pour laisser échapper les vapeurs de plomb qui se dégagent de la surface de ce bain.

Grâce à l'oxydation du plomb, les métaux étrangers s'oxydent rapidement, et leurs oxydes pénétrant en même temps que la litharge dans les pores de la coupelle, le bain diminue peu à peu. A sa surface, on remarque des globules semblables à des taches huileuses qui se meuvent en se dirigeant vers les extrémités du bain; ces taches augmentent constamment de grosseur, jusqu'à

ce qu'enfin, douze minutes environ après le commencement de l'opération, l'*œuvre* (c'est le nom que l'on donne au bain) prenne une forme sphérique.

A ce moment, on rapproche la coupelle de l'entrée du moufle; le travail continue avec rapidité jusqu'à ce que les globules aient complétement disparu et aient été remplacés par des *bandes irisees* (on dit alors que l'essai prend les couleurs de l'iris), cet effet est dû à de petites pellicules d'oxyde, qui recouvrent le bain et bientôt disparaissent à leur tour.

Lorsque ces bandes irisées ont disparu, on donne un peu plus d'air que pendant tout le cours de l'opération, et on attend que l'essai produise le phénomène auquel on a donné le nom d'*éclair*.

Dans un essai convenablement passé, l'éclair a lieu environ quinze secondes après la disparition des bandes irisées. Ce phénomène se manifeste par un jet de lumière que le bouton projette en se solidifiant. On l'explique en admettant que l'oxygène contenu en dissolution dans l'argent fondu, et abandonné subitement par le métal, au moment où il passe de l'état liquide à l'état solide, est absorbé au même instant par le protoxyde de cuivre contenu dans la coupelle. Cette transformation du protoxyde de cuivre en bioxyde est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et par suite d'une émission de lumière.

Il faut éviter avec soin que cette solidification ait lieu trop brusquement, car dans ce cas on obtiendrait des essais *rochés*.

Le rochage consiste en une excroissance plus ou moins considérable de matière fine qui se forme sur le bouton, lorsqu'il se solidifie trop brusquement. La partie supérieure du bouton passant rapidement à l'état solide par suite d'un abaissement trop brusque de température, l'oxygène qui tend à s'échapper brise l'enveloppe métallique et projette quelquefois assez loin une partie de la matière. On conçoit que le rochage se manifeste plus sensiblement dans les essais d'argent fin ou tenant peu de cuivre. Dans ce cas, en effet, l'oxygène ne trouve pas de cuivre à peroxyder et ne peut s'échapper que sous forme gazeuse.

L'essai, ou maintenant le *bouton de retour*, convenablement refroidi et détaché de la coupelle, est brossé avec soin de manière à enlever toutes les matières étrangères qui pourraient y adhérer.

Un essai bien passé doit donner un bouton facile à détacher du bassin de la coupelle et dont la surface inférieure soit nette et grenue, la surface supérieure brillante et légèrement bombée, sans dépression ni saillie.

Un bouton trop chauffé se reconnaît aisément à ce qu'il présente toujours une dépression ou un rochage; au contraire, un bouton qui adhère fortement à la coupelle, dont la surface est terne et qui présente des arêtes vives et tranchantes, indique un essai passé trop froid ou avec trop peu de plomb.

Le bouton ayant été détaché et brossé, on le pèse de nouveau; son poids comparé au poids initial donne le titre; si, par exemple, nous supposons que l'on trouve 0gr,893, on dira que l'alliage contient 893 milligrammes d'argent.

Cependant cette conséquence, qui au premier abord paraît inattaquable, n'est pas complètement juste.

La coupellation, en effet, ne donne pas de résultats mathématiquement exacts. Outre les causes d'erreurs provenant de la trop grande ou de la trop petite quantité de chaleur, il en existe qui tiennent au procédé d'essai lui-même. Ainsi, le plomb entraîne mécaniquement, soit par imbibition dans la coupelle, soit sous forme de vapeurs métalliques, une quantité d'argent, minime il est vrai, mais d'autant plus considérable que la quantité de plomb employée est plus grande. Cette perte a été déterminée avec exactitude pour les différents titres, et l'on a pu établir une table, dite de *compensation*, indiquant la quantité à ajouter au titre trouvé par la coupellation pour obtenir le titre le plus exact possible.

TITRES EXACTS.	TITRES par la coupellation.	PERTES OU QUANTITÉ DE FIN à ajouter aux titres obtenus par la coupellation.
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88

Telle est la marche que suit l'essayeur pour déterminer le titre en argent d'un alliage par la coupellation; nous verrons bientôt comment il opère lorsque l'alliage renferme également de l'or, du platine, etc.

ESSAI D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE.

Définitions. — La difficulté d'obtenir de suite le titre vrai d'un lingot d'argent a conduit à la recherche d'un procédé qui permît d'arriver directement à ce résultat. La méthode d'"essai d'argent par la voie humide a été le résultat de ces recherches.

Elle est fondée sur la propriété que possède le chlorure de sodium de précipiter complètement, et dans le plus grand nombre des cas à l'exclusion de tous les autres métaux, l'argent contenu dans une dissolution azotique.

Elle consiste, étant donnée une dissolution de chlorure de sodium titrée, à déterminer le volume de cette dissolution nécessaire pour précipiter tout l'argent contenu dans l'alliage.

Liqueur normale. — Cette dissolution, à laquelle on donne le nom de *solution normale* de sel marin, est formée de telle sorte qu'un décilitre à la température de 15° précipite exactement un gramme d'argent à 1000 p. 1000. Pour la préparer, on fait dissoudre dans l'eau distillée une quantité aussi considérable que possible de sel marin. On filtre et on évapore à sec dans une capsule 100 grammes de la liqueur pour déterminer la quantité de sel qu'elle tient en dissolution. Puis, partant de ce fait, résultat d'expériences parfaitement exécutées, que, pour transformer en chlorure un gramme d'argent fin, il faut employer 0gr,54274 de chlorure de sodium pur et sec, on pose cette proportion :

Si N le résultat de l'évaporation à sec est contenu dans 100 gr., 0,54274, la quantité de chlorure de sodium nécessaire pour précipiter 1 gramme d'argent à 1000 p. 1000 sera contenue dans une certaine quantité x.

$$\frac{N}{100}=\frac{0,54274}{x}, \quad x=\frac{0,54274 \times 100}{N}.$$

x indique la quantité de cette dissolution qu'il faudra mesurer et mélanger avec de l'eau distillée pour obtenir un decilitre de dissolution normale. On prendra donc autant de fois cette quantité que l'on voudra faire de décilitres de dissolution normale. De cette façon, on obtient une liqueur dont chaque décilitre pourra précipiter 1 gramme d'argent pur.

Du reste, il n'est pas absolument nécessaire que cette liqueur normale de sel marin précipite exactement 1 gramme d'argent à 1000 p. 1000 Il suffit de la maintenir dans les limites d'exactitude d'un demi ou 1 millième, soit en plus, soit en moins. Mais il

ne faut pas oublier d'ajouter à chaque essai cette différence, si la liqueur est trop forte, et de la retrancher du résultat obtenu, si elle est trop faible.

Liqueur décime de sel.—La liqueur décime de sel marin se prépare en mettant dans un vase gradué de litre 1 décilitre de liqueur normale, et en remplissant jusqu'au trait de graduation avec de l'eau distillée. Chaque litre de liqueur ainsi préparée doit précipiter 1 gramme d'argent à 1000 p. 1000, et par conséquent chaque centimètre cube, ou la millième partie, doit précipiter 1 milligramme d'argent.

Liqueur décime d'argent. — La liqueur décime d'argent s'obtient en faisant dissoudre 1 gramme d'argent pur dans quelques centimètres cubes d'acide azotique, et en étendant la dissolution d'eau distillée de manière à former 1 litre de liqueur. Chaque centimètre cube de cette liqueur, contenant 1 milligramme d'argent fin, neutralisera exactement 1 cent. cube de liqueur décime d'eau salée.

Argent fin.—Quant à l'argent à 1000 p. 1000, on le prépare facilement en faisant dissoudre dans l'acide azotique de l'argent de coupelle. La liqueur est étendue d'eau, filtrée et précipitée par un excès de sel marin. Le chlorure d'argent ainsi obtenu est lavé avec soin, puis séché et réduit en poudre. On prend alors 100 parties de ce chlorure sec et pulvérisé, 70 parties de craie et 4 de charbon; on mélange intimement et on met le tout dans un creuset que l'on chauffe avec précaution pendant une bonne demi-heure. La réduction du chlorure a lieu à la température du rouge sombre, et un bon coup de feu réunit tout l'argent dans le fond du creuset. Le culot ainsi obtenu est repris une seconde fois par l'acide azotique et traité de la même manière. Cette seconde opération donne un culot d'argent fin parfaitement pur.

Procédé d'essai. — Dans le procédé par la voie humide, la prise d'essai devant toujours contenir, sous un poids variable avec la richesse de l'alliage, 1 gramme d'argent fin, il importe de déterminer, par un essai à la voie sèche, le titre du lingot, avec une approximation d'environ 5 p. 1000.

Des tables faites avec grand soin indiquent les prises d'essai pour chacun des titres. L'exemple suivant servira suffisamment à indiquer comment on est parvenu à l'établir.

Soit 885 milligrammes le titre donné par la coupellation, on établit la proportion suivante :

Si 885 milligrammes d'argent fin sont contenus dans 1000 mil-

ligrammes de l'alliage, 1000 milligrammes d'argent fin seront représentés par x de cet alliage.

$$\frac{885}{1000}=\frac{1000}{x}, \quad x=\frac{1000\times 1000}{885}=1130{,}05.$$

Donc 1130 milligrammes de l'alliage doivent contenir au moins 1000 milligrammes d'argent fin.

On pèsera 1130 milligrammes que l'on fera dissoudre au bain-marie dans un flacon de 2 décilitres environ, avec 5 cent. cubes d'acide azotique à 30°. Cette dissolution refroidie, on placera le flacon dans un chariot mobile C qui l'amènera sous la pipette de l'appareil pour la voie humide.

Cet appareil se compose d'un grand vase R de terre ou de cuivre étamé dans lequel se trouve la liqueur normale. La partie inférieure est munie d'un robinet r en cuivre rouge, servant à établir ou à intercepter la communication avec un tube en verre de 2 centimètres de diamètre. Au milieu de ce tube et dans la partie horizontale se trouve un petit thermomètre t constamment entouré par le liquide qui s'écoule, et destiné à indiquer la température à laquelle on opère. A l'extrémité inférieure de ce tube est placé un petit robinet r'; puis au-dessous de ce dernier un second robinet à air r'', disposé de manière à permettre la sortie de l'air qui remplit la pipette P placée à la partie inférieure quand on la remplit de liqueur, ou à l'introduction de l'air pour vider la pipette alors que tous les robinets sont fermés.

Voici la manière d'opérer : on bouche avec le doigt la partie ouverte de la pipette ; on tourne le petit robinet r'' de manière à laisser échapper l'air, et l'on ouvre les deux robinets r et r'. La liqueur s'écoule du réservoir et vient remplir la pipette. Dès qu'elle est remplie jusqu'à 2 ou 3 centimètres au-dessus du point de repère indiquant la capacité de 100cc, on ferme tous les robinets. On retire le doigt, et comme l'entrée de l'air par la partie supérieure de la pipette est interceptée, il n'y a pas écoulement de liquide. On ouvre alors légèrement le robinet r'' et on laisse tomber quelques gouttes jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait qui est marqué sur la pipette.

Au-dessous de cette pipette se trouve un petit chariot mobile C contenant à droite une petite éponge E légèrement humide et disposée sur un support, de manière à enlever en passant la goutte de liquide qui sort à l'extrémité de la pipette et qui n'est pas comprise dans la graduation, et à gauche un réservoir dans lequel se place tout débouché le flacon F qui contient la dissolution

d'argent. La pipette ayant été remplie de liqueur normale, comme nous venons de l'indiquer, on conduit le chariot C de droite à

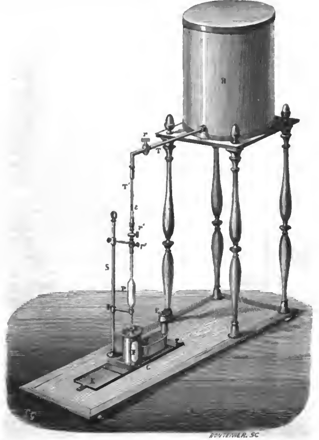


Fig. 174.—Appareil pour les essais par voie humide.

R, réservoir de liqueur normale.
TT', tube conduisant la liqueur à la pipette.
P, pipette de 100 cent. cubes.
r, robinet de sortie de la liqueur normale.
r', robinet permettant de remplir la pipette.
r'', robinet servant à l'écoulement de l'air.
C, chariot mobile sur la plaque K.
E, éponge.
F, flacon à essai. S, support. t, thermomètre.

gauche pour essuyer la pipette P, puis on le ramène de gauche à droite, jusqu'à ce que l'ouverture du flacon se trouve exactement au-dessous de la pipette; on donne alors accès à l'air en ouvrant le robinet r''.

La pipette se vide et l'on reçoit dans le flacon toute la liqueur qui tombe d'un jet continu, la dernière goutte qui reste à la partie inférieure de l'appareil n'étant point comprise dans la graduation.

L'addition de la liqueur salée détermine la formation du précipité blanc de chlorure d'argent.

On fait mouvoir le chariot de droite à gauche, on retire le flacon, on le bouche et on l'agite à l'abri de la lumière jusqu'à ce que la liqueur soit devenue parfaitement limpide.

Cette agitation peut être faite à la main ; mais lorsqu'on exécute un assez grand nombre d'essais à la fois, on préfère les agiter tous ensemble, en plaçant le flacon dans un appareil particulier maintenu par des ressorts et dont nous donnons ici la figure.

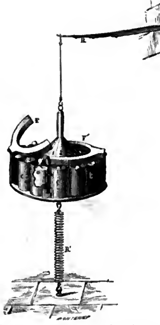


Fig. 175.—Agitateur pour la voie humide.
RR', ressorts pour manœuvrer l'appareil.
c, c', c'', etc., cylindres métalliques où se placent les flacons à essais (la paroi de l'un est arrachée pour montrer la disposition intérieure).
FF', couvercles mobiles maintenant les flacons au moyen de rondelles appuyant sur les bouchons et liées à des ressorts à boudin.

Si la prise d'essai contient exactement 1000 milligrammes d'argent fin, la liqueur éclaircie ne devra donner de précipité ni par la liqueur décime de sel marin, ni par celle de nitrate d'argent.

Mais supposons qu'il n'en soit pas ainsi, et qu'un centimètre cube de liqueur décime salée produise un trouble très-apparent. Le flacon sera alors agité de nouveau; puis, lorsque la liqueur sera éclaircie, on versera un second centimètre cube; si celui-ci produit encore un trouble, on agitera encore, puis l'on en versera successivement un troisième, puis un quatrième. Admettons que ce dernier ne produise aucun effet, nous dirons : 3 cent. cubes ont été nécessaires pour achever la précipitation de tout l'argent contenu dans l'alliage. Mais comme le troisième n'a sans doute pas été entièrement em-

ployé, on peut dire, avec une erreur moindre qu'un demi-millième, qu'il a fallu ajouter 2,5 cent. cubes de liqueur décime salée.

Donc la prise d'essai contenait 1002,5 milligrammes d'argent pur. On en déduit le titre de l'alliage par la proportion suivante :

$$\frac{\text{prise d'essai} = 1130}{\text{argent trouvé} = 1002,5} = \frac{1000}{x}, \qquad x = \frac{1000 \times 1002,5}{1130} = 887,1.$$

Le titre sera donc 887.

Les tables qui servent à établir la prise d'essai indiquent également le titre d'après les quantités de liqueur employée.

Mais si tout l'argent contenu dans la prise d'essai avait été précipité entièrement par la pipette de liqueur normale, et si un centimètre cube de la liqueur décime salée n'avait produit aucun trouble, on verserait d'abord dans le flacon 1 cent. cube de liqueur décime d'argent pour neutraliser le centimètre cube de liqueur décime salée, puis successivement plusieurs centimètres cubes de cette dernière jusqu'à ce que, n'obtenant plus de précipité, on reconnût qu'il n'y a plus de sel en excès.

De même que dans l'exemple précédent, le dernier centimètre cube n'est pas compté et l'avant-dernier n'est compté que comme demi.

Supposons qu'il ait fallu $4^{cc},5$ de liqueur décime d'argent, on retranchera $3^{cc},5$ du décilitre employé, et l'on en déduira, par une proportion analogue à la précédente, le titre de l'essai :

$$\frac{\text{prise d'essai} = 1130}{\text{argent trouvé} = (1000 - 3,5) = 996,5} = \frac{1000}{x},$$

$$x = \frac{1000 - 996,5}{1130} = 881,8.$$

Dans ce second cas, l'opération marche beaucoup moins bien que dans le premier; la liqueur s'éclaircit difficilement et le précipité de chlorure d'argent devient peu visible. Il est alors très-difficile de déterminer nettement la fin de l'opération ; aussi le résultat ne doit-il pas être considéré comme parfaitement exact, et est-il presque toujours indispensable de recommencer cet essai.

L'éclaircissement de la liqueur s'opère cependant encore assez bien lorsqu'au lieu de mettre la liqueur décime d'argent centimètre cube par centimètre cube, on en ajoute une grande quantité, 10 cent. cubes, par exemple, à la fois, de manière à dépasser le point exact de saturation, et à rentrer dans le premier cas; on obtient alors une liqueur contenant un excès d'argent, et l'opération marche fort régulièrement.

Dans les exemples que nous venons de donner, pour ne pas compliquer la description du procédé, nous n'avons pas tenu compte de la température. Cette question cependant est très-importante, car deux essais du même alliage faits dans des conditions de température différentes donnent quelquefois des titres qui varient de 1 à 1,5 millième. La liqueur normale étant habituellement préparée à 15°, il est important de rapporter toutes les opérations à cette température, et des tableaux ont été construits au moyen desquels il est facile de déterminer les modifications à apporter au résultat de l'essai, suivant la température à laquelle on a opéré.

On peut cependant éviter les corrections en titrant la liqueur normale avec de l'argent à titre connu à chaque série d'opérations. De cette manière, si l'on opère avec une liqueur trop faible ou trop forte d'un demi-millième, il suffira de retrancher ou d'ajouter un demi-millième à chaque essai.

De la présence des métaux étrangers.—L'essai d'argent par la voie humide peut se faire en présence de presque tous les métaux. Quelques-uns cependant rendent l'opération un peu plus difficile. Le plomb et l'étain donnent des liqueurs difficiles à éclaircir.

Le palladium et le nickel colorent les liqueurs, et cette coloration est proportionnée à la quantité de ces métaux. Du reste elle ne nuit pas à l'exactitude de l'opération. Les alliages d'argent et de palladium ne peuvent même être analysés exactement pour argent que par la voie humide; le palladium présente à la coupellation les mêmes caractères que l'argent, aussi y a-t-il toujours surcharge lorsqu'on opère par la voie sèche.

Le platine laisse un résidu noirâtre qui masque un peu les indications des réactifs.

Le mercure est presque le seul métal qui nuise d'une façon sérieuse aux résultats de l'essai par la voie humide. La présence de ce métal se reconnaît d'abord à la grande difficulté que présente l'éclaircissement de la liqueur, et ensuite à ce que le chlorure d'argent conserve à la lumière diffuse une blancheur éclatante. Lorsqu'on a pu reconnaître à l'avance la présence du mercure dans l'alliage, on opère de la manière suivante : la prise d'essai ayant été dissoute comme à l'ordinaire dans 5 cent. cubes d'acide azotique à 30°, on sature la dissolution par 25 centigr. d'ammoniaque caustique, et l'on verse la liqueur normale ; puis, avant d'agiter, on sursature l'ammoniaque en excès par 20 centigr. d'acide acétique, et l'on continue l'opération comme de coutume.

Par l'agitation la liqueur s'éclaircit parfaitement, et l'on obtient un précipité qui possède la propriété de se colorer à la lumière.

Ce procédé, dû à M. Levol, permet de doser très-exactement par la voie humide un alliage contenant jusqu'à 100 milligrammes de mercure. Mais si la présence du mercure ne s'est manifestée pour l'opérateur que dans le courant du travail, il peut encore arriver à des résultats satisfaisants en dissolvant le précipité de chlorure dans l'ammoniaque concentrée, ajoutant un excès d'acide acétique et agitant comme de coutume.

Le soufre que l'on rencontre quelquefois dans les lingots à l'état de sulfure d'argent manifeste sa présence dans la dissolution de ces alliages par l'acide azotique, par la production d'une poudre noirâtre que l'on distingue facilement de l'or en poudre. Lorsque ce cas se présente, il suffit d'ajouter 10 centigr. d'acide sulfurique à la dissolution nitrique et de faire bouillir pendant cinq à dix minutes. Le sulfure d'argent entre peu à peu en dissolution, et l'opération peut être continuée par les procédés habituels.

ESSAI D'OR.— DÉPART.

L'essai d'or est fondé sur la double propriété que possède ce métal : d'abord d'être, comme l'argent, inoxydable à la température à laquelle s'opère la coupellation, et ensuite de ne pas être attaqué par l'acide nitrique pur, tandis que tout l'argent qui l'accompagne dans l'alliage peut être entièrement dissous par cet acide. Une seule condition est nécessaire pour que la dissolution soit complète : il faut que l'alliage contienne 3 parties d'argent pour une d'or.

Inquartation. — Comme cette condition n'est jamais remplie dans un essai d'or, il faut ajouter à l'alliage (or et cuivre, ou or, cuivre et argent), avant de le coupeller, la quantité d'argent nécessaire. Cette opération est désignée sous le nom d'*inquartation*, à cause du rapport de l'or $=1$ à l'argent $=4$. Il est d'ailleurs très-facile de déterminer la quantité d'argent à ajouter pour l'inquartation ; il suffit, en effet, d'opérer sur un essai préalable au dixième inquarté avec 1 gramme d'argent, ou bien l'on peut avoir recours aux indications données par les touchaux.

On appelle *touchaux* de petites baguettes formées d'alliages d'or et de cuivre, ou d'or et d'argent à titres connus. Elles servent à faire sur la pierre de touche des traces que l'on compare, avant et après l'action de l'acide, avec les traces formées dans les mêmes circonstances par les alliages que l'on veut examiner. Pour déter-

miner le titre d'un alliage d'or à la pierre de touche, on fait sur cette pierre des touches de 6 millimètres de longueur sur 2 millimètres de largeur environ, et on les mouille successivement avec une baguette de verre que l'on a trempée dans de l'eau régale formée de 984 grammes d'acide azotique à 32° et de 16 grammes d'acide chlorhydrique à 21°.

Sous l'action de cette eau régale, les traces faites avec du cuivre disparaissent immédiatement; mais celles produites par des alliages aurifères résistent avec plus ou moins d'énergie, selon que l'alliage renferme plus ou moins d'or. On comprend dès lors qu'en comparant la manière dont se comporte l'acide sur l'alliage et sur les touches à titres connus, on arrive par l'habitude à trouver une touche présentant les mêmes caractères que l'alliage et, par conséquent, à approximer à 10 ou 20 millièmes le titre de celui-ci.

D'ailleurs, l'aspect des lingots suffit souvent pour déterminer le titre approximatif de ces matières.

L'essai d'or étant donc pesé (et l'on opère toujours sur un demi-gramme, pour éviter l'emploi d'une quantité d'argent trop considérable), on le place, avec l'argent d'inquartation, dans un même papier, puis on porte le tout dans une coupelle où l'on a préalablement mis à fondre une quantité de plomb correspondant à la richesse de l'alliage, ainsi que le comporte la table que nous avons donnée à l'occasion des essais d'argent par la voie sèche.

L'alliage fond dans le plomb, et la coupellation s'opère exactement comme pour les essais d'argent; seulement la coupelle doit être placée plus avant dans le moufle, de manière à donner à l'essai une chaleur plus considérable. Le bouton se fixe de lui-même, et on peut le retirer de suite du fourneau sans craindre le rochage.

L'essai refroidi est brossé et aplati à la grandeur d'une pièce de 20 centimes environ. On le pose alors sur une coupelle dans le moufle pour l'y recuire au rouge blanc. Quand il est froid, on le passe au laminoir de manière à obtenir une lame de 12 à 14 centimètres de longueur. Cette lame est de nouveau recuite, puis roulée en forme de cornet avec précaution et en ayant soin de ne pas trop serrer les feuilles les unes contre les autres. Il est bon alors de porter dans le moufle encore une fois le cornet ainsi obtenu pour brûler les matières grasses que la main pourrait y avoir déposées et qui porteraient obstacle à l'action complète de l'acide.

Le cornet ainsi préparé est mis dans un matras, espèce de petit ballon de verre à long col, dont la boule est à moitié remplie d'acide azotique à 22°. Ce matras est posé sur un bain de sable chauffé au coke, ou plus simplement sur un bec de gaz disposé à cet effet. Il se manifeste de suite une grande ébullition causée par la dissolution de l'argent et un grand dégagement de vapeurs rutilantes. On laisse bouillir jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs et que l'acide soit redevenu incolore.

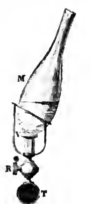


Fig. 176. — Matras d'essayeur chauffé au gaz pour le départ.

M, matras. | R, robinet.
V, couronne à gaz. | T, tuyau d'arrivée du gaz.

On décante alors la liqueur contenue dans le matras; on la remplace par de l'acide à 32° et on laisse bouillir. A partir de cette seconde partie de l'opération, et pendant toute la suite du travail, il est important de régulariser l'ébullition, qui est saccadée et qui produit des soubresauts capables de briser le cornet et d'en projeter au loin quelques fragments. On obtient une ébullition presque régulière en jetant dans le matras un petit morceau de charbon, ou mieux encore une graine de vesce calcinée en vase clos.

Au bout de dix minutes d'ébullition, on décante; on remplace l'acide de cette seconde opération par un nouvel acide à 32°, et l'ébullition ayant continué pendant dix nouvelles minutes, on laisse refroidir, on décante le dernier acide et l'on remplit le matras dans toute sa longueur avec de l'eau distillée.

On recouvre alors l'extrémité supérieure du matras avec un petit creuset à recuire, et l'on retourne le tout avec soin de manière à recueillir sans secousse sous l'eau et au fond du creuset le cornet et tous les fragments qui peuvent s'en être détachés. Quand tout l'or est ainsi réuni dans le creuset, on retire avec précaution le matras, et l'eau contenue dans le creuset ayant été décantée, on le met à sécher d'abord, puis à recuire. Lorsqu'il est refroidi, on le pèse et le poids trouvé indique le titre de l'or.

La fig. 176 indique la disposition adoptée par la commission des

monnaies pour la construction du fourneau à gaz servant au *départ* de l'or.

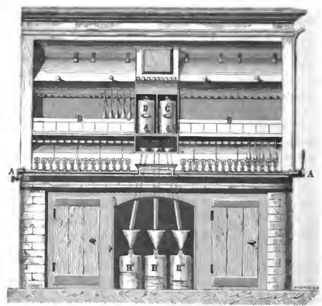


Fig. 177.— Fourneau à gaz pour le départ de l'or, d'après MM. Peligot et Levol.

AA, tuyau amenant le gaz aux appareils detaillés fig. 175.
BB, etageres pour placer les matras après l'ebullition.
D, flacon renfermant l'acide a 32°.
C, — de l'eau distillée.
H', flacon recevant la liqueur acide provenant de l'attaque du cornet.
H, — — des deux traitements subsequents par l'acide.
H", — — des eaux de lavage du cornet.

Les principales précautions à prendre pour le départ de l'or consistent : 1° à ne pas inquarter avec une trop grande quantité d'argent, car, dans ce cas, le cornet se briserait et il pourrait y avoir perte de matière; 2° à laminer et à recuire convenablement les lames; 3° à faire bouillir pendant le temps convenable, c'est-à-dire dix minutes avec chaque acide.

Cependant cette triple ébullition, indispensable pour les essais d'or fin et généralement pour ceux dont le titre n'est pas moindre de 800 milligrammes, n'est plus aussi rigoureuse pour les essais au-dessous de ce titre : une ébullition dans l'acide à 22° et une seconde ébullition de dix minutes dans l'acide à 32° suffisent.

Pour les essais d'or fin et pour ceux d'or allié à l'argent sans

traces de cuivre, comme l'or de Californie et celui d'Australie, il faut inquarter avec de l'argent tenant environ 30 milligrammes de cuivre. On a constaté que ce mode d'inquartation facilite beaucoup la dissolution de l'argent et évite les surcharges.

Enfin, pour obtenir de bons essais d'or ou d'argent, il est indispensable de faire fréquemment des *témoins.*

On appelle ainsi des alliages formés de matières pures et dans les proportions aussi semblables que possible. Ces témoins sont passés avec les essais et dans des conditions identiques. La perte ou la surcharge qu'ils donnent, perte ou surcharge toujours fort minime, quand les essais ont été faits par un opérateur habile, sont attribuées aux circonstances de l'essai lui-même; on augmente ou diminue en conséquence les résultats obtenus.

ESSAI D'OR TENANT ARGENT.

Pour obtenir le titre d'argent d'un lingot d'or tenant argent, il suffit de mettre dans le moufle, à la place où l'on passe les essais d'or, un demi-gramme de l'alliage, avec la quantité de plomb nécessaire pour coupeller le poids total des matières fines.

Ainsi, pour un lingot contenant 800 milligrammes or et 100 milligrammes argent, c'est-à-dire 900 milligrammes au total, il faudra coupeller la prise d'essai avec 5 grammes de plomb.

Le bouton brossé sera pesé et donnera l'or et l'argent réunis. L'or étant obtenu directement dans une autre opération, l'argent sera déterminé par différence.

On pourrait obtenir l'or en inquartant ce bouton et en le traitant par l'acide nitrique, comme nous avons vu pour les essais d'or. Mais il y a inconvénient à coupeller plusieurs fois la même prise d'essai : dans ce cas, en effet, il y a imbibition de l'or dans la coupelle et perte par conséquent.

ESSAI D'ARGENT TENANT OR.

La plupart des matières d'argent non affinées qui sont soumises à l'essai contiennent de l'or en proportion variable. La détermination de ce dernier métal est très-délicate et demande de nombreuses précautions.

En général, lorsqu'on veut déterminer la proportion d'or contenue dans un alliage d'argent, d'or et de cuivre, on en passe 1 gramme au fourneau d'essais; le bouton de retour qui donne, par exemple, 900 millièmes ne contient plus que l'or et l'argent.

Il est alors aplati avec soin et recuit; puis on l'introduit dans un matras dont la boule est à moitié pleine d'acide nitrique à 22°, et l'on chauffe. Lorsque la dissolution est complète, on décante l'acide avec précaution et on le remplace par de l'acide à 32°; on laisse bouillir une seconde fois en ajoutant une graine de vesce calcinée, de manière à empêcher les soubresauts.

Après cinq ou six minutes d'ébullition, on décante la liqueur et l'on remplit le matras avec de l'eau distillée; puis on le retourne dans un petit creuset à recuire, et on le maintient suspendu dans cette position, sans que cependant il touche au fond du creuset. On le soulève de temps en temps, pour permettre à une bulle d'air de traverser la colonne liquide, puis on laisse reposer pour déterminer la réunion de tout l'or au fond du creuset. Après un repos de cinq minutes, on enlève le matras, en évitant de donner au creuset une secousse qui pourrait agiter l'or qu'il contient. On verse l'eau avec précaution, on laisse sécher, on recuit et l'on pèse. On obtient ainsi directement le poids de l'or; l'argent se dose par différence. Cette opération marche parfaitement quand l'alliage ne contient pas plus de 100 milligrammes d'or. Au-dessus de cette limite, il est nécessaire de laminer avec soin le bouton, de le recuire une seconde fois avant de le mettre dans l'acide et de traiter deux fois par l'acide à 32°.

Dès que la proportion d'argent est moindre du triple de celle de l'or, l'analyse ne peut être exécutée par ce procédé, et l'on rentre dans le cas des essais d'or. Dans quelques circonstances, il est utile d'obtenir le titre de l'or en dixièmes de millième. A cet effet, on prend, non pas 1 gramme, mais 5 grammes de l'alliage, qu'on passe à la coupelle, et qui, aplatis et recuits, sont traités comme il vient d'être dit. Le résultat, multiplié par 2 et divisé par 10, donne le titre en millièmes et en dixièmes de millième.

Au-dessous de 15 milligrammes, l'essai sur 5 grammes réussit parfaitement; de 15 à 100 milligrammes, il faut opérer sur 2 grammes et demi, et avoir bien soin de recuire à blanc le bouton de retour avant de le traiter par l'acide, et de répéter deux fois le traitement par cet agent : dans ce cas, on multiplie le résultat obtenu par 4 et on le divise par 10.

Au-dessus de 100 millièmes, la dissolution sur 2 grammes et demi se fait mal, et il est prudent de n'opérer que sur 1 gramme; autrement, il est presque impossible d'éviter des surcharges.

ESSAI D'OR ET D'ARGENT ALLIÉS A D'AUTRES MÉTAUX.

Essai d'argent et platine. — On reconnaît facilement la présence du platine dans un alliage par l'aspect que prend le bouton au retour du fourneau de coupellation. Ce bouton a un aspect grisâtre, il est bombé et diffère très-nettement de ceux fournis par les essais d'argent seul.

Si cet alliage ne contient qu'une petite quantité de platine, quelques millièmes seulement, il suffit d'ajouter à la prise d'essai faite sur un demi-gramme 0gr,250 d'or fin et de passer à la coupelle; le bouton laminé, recuit et traité par l'acide sulfurique, donne le poids du platine et de l'or. En déduisant les 250 milligrammes, on a le platine, puis l'argent par différence, car la coupellation a donné le poids total de l'argent et du platine.

Mais si la proportion de platine est assez considérable pour former le quart de l'alliage, ou même davantage, ce qui est très-rare, au lieu de 250 milligrammes d'or fin, il faut prendre un demi-gramme, auquel on ajoute un demi-gramme d'argent fin pour l'inquartation; puis on opère comme pour le premier cas.

Argent, platine et cuivre. — Un demi-gramme de cet alliage est passé à la coupelle à une bonne chaleur; si le platine est en petite quantité, une seule coupellation suffit; il en faut deux, si la proportion de ce métal est considérable; on obtient ainsi le poids du cuivre. Il reste un bouton composé d'argent et de platine, dont on fait l'essai par le procédé qui vient d'être indiqué précédemment.

Argent, platine, cuivre et or.—Cet alliage est celui qui se présente le plus fréquemment, mais dans les proportions les plus diverses.

Son analyse est fondée sur la propriété que possède le platine de se dissoudre dans l'acide nitrique quand il est allié en quantité convenable à l'argent, tandis qu'il reste uni à l'or quand on traite le cornet par l'acide sulfurique.

Il est nécessaire, lorsque les caractères extérieurs de l'alliage ne permettent pas d'apprecier à quelques millièmes près les quantités d'or et de platine qu'il renferme, de faire un essai approximatif au dixième. A cet effet, on prend 1 décigramme de l'alliage et 1 décigramme d'or pur, puis on ajoute pour l'inquartation 1 décigramme d'argent fin, si l'alliage paraît contenir 50 p. 100 d'argent, et 2 décigrammes si l'or domine.

Cet essai, passé à la coupelle, puis traité par l'acide sulfurique, donne l'or et le platine. On inquarte le cornet avec 2 parties d'ar-

geut; on traite par l'acide nitrique, et on obtient ainsi l'or seul. Après cet essai approximatif indispensable, on opère comme il suit :

Un demi-gramme de l'alliage passé à la coupelle à une température élevée et avec la quantité de plomb nécessaire, quantité que peut seule faire apprécier une grande habitude de ces essais, donne le cuivre par différence.

L'opération se borne alors à trouver un alliage qui contienne 4 parties d'or contre 1 de platine et en argent fin le double de la somme de ces deux métaux réunis : de telle manière que les essais dans l'acide sulfurique et l'acide azotique restent en cornet et ne soient pas brisés.

Alors, si le platine est moindre que le quart de l'or et si l'argent contenu dans l'alliage suffit à l'inquartation, on lamine le bouton et on le traite par l'acide sulfurique pour avoir le platine et l'or réunis ; un second traitement de ce cornet par l'acide azotique, après inquartation, donne l'or.

Si l'argent ne suffit pas, le platine étant toujours en petite quantité, il faut inquarter, et l'on rentre alors dans la première hypothèse.

Enfin, si le platine entre pour plus d'un quart de l'or, il faut d'abord ajouter de l'or fin en quantité suffisante pour rétablir cette condition indispensable ; puis, si l'argent de l'alliage n'est pas au moins égal au double de la somme de ces deux métaux, ajouter de l'argent fin en quantité suffisante pour cette inquartation.

Le bouton de retour est alors traité successivement par l'acide sulfurique et l'acide azotique pour donner le platine et l'or.

Essai tenant palladium. — La présence du palladium dans les essais est facile à constater, d'abord par l'aspect du bouton de retour qui est mat dans quelques endroits et brillant dans d'autres si le palladium est en petite quantité, et complétement mat si ce métal est abondant, mais surtout par la coloration jaune paille que prend l'acide au départ. Cette coloration, qui se manifeste même pour 1 millième de palladium, devient très-intense en présence d'une quantité plus considérable de palladium. La dissolution par l'acide azotique est le meilleur moyen de constater la présence de ce métal.

Pour faire un essai d'argent contenant du palladium, il faut opérer par la voie humide ; le palladium, ne passant pas à la coupelle, reste uni à l'argent et donne une surcharge qu'il est impos-

sible d'apprécier. De plus, le bouton ainsi obtenu retient du plomb en proportion variable avec la quantité de palladium. On prend alors une prise d'essai contenant plus de 1000 milligrammes d'argent fin, et on ajoute la pipette de liqueur normale; puis on remplit, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trouble, avec des centimètres cubes de liqueur normale, versés un à un, ce qui, à chaque fois, précipite 10 milligrammes d'argent fin. On obtient ainsi le titre de l'argent à 10 milligrammes près. Une seconde opération avec le procédé habituel permet de déterminer exactement le titre.

Le palladium, qui est peu soluble à chaud dans l'acide nitrique à 22°, acquiert, beaucoup mieux encore que le platine, la propriété de se dissoudre à la faveur de l'argent d'inquartation; sa solubilité devient telle alors que, même pour une proportion de 150 à 200 milligrammes de palladium, tout l'acide de départ est chargé de palladium, tandis que les deux acides de reprise n'en tiennent pas de traces sensibles; le cornet ne donne pas de surcharge. On peut alors opérer comme pour un essai d'or ordinaire.

Essai tenant iridium.—Quand un lingot tient de l'iridium, il est impossible de le titrer exactement, parce que ce métal ne se mélange pas bien avec l'or et l'argent; chaque prise d'essai donne un titre différent.

Pour obtenir le titre exact d'un lingot ainsi composé, il faut le refondre à une température très-élevée et le laisser refroidir lentement dans le creuset. L'iridium, en raison de sa densité considérable, tombe au fond du culot, et, en détachant la partie inférieure de ce culot à une distance de 1 centimètre du fond, on obtient, d'un côté, une petite partie contenant tout l'iridium, et d'un autre côté, une grande masse de matière ne renfermant pas trace de ce métal; on refond celle-ci séparément et on l'analyse par les procédés ordinaires. Quant à la portion qui tient l'iridium en totalité, on la traite par l'eau régale et l'on obtient comme résidu tout l'iridium. L'argent à l'état de chlorure, et l'or que l'on précipite d'après les procédés ordinaires, donnent la composition exacte de ce culot.

De la présence des métaux communs. — Le fer et l'antimoine, unis à l'or ou à l'argent, ne passent pas à la coupelle et restent en scories autour du bouton.

Le zinc se boursoufle considérablement en se transformant en oxyde.

L'étain reste dans les scories.

Le nickel donne le même résultat que l'étain; mais comme ces scories retiennent toujours un peu d'argent, il est impossible d'obtenir par la coupellation le titre exact de l'argent contenu dans un alliage de ce genre.

L'aluminium ne passe pas à la coupelle; traité avec du plomb, il n'affecte pas la forme ronde du bouton d'argent et prend en refroidissant une couleur noirâtre.

CENDRES.

Les déchets occasionnés par la fabrication de la bijouterie et de l'orfévrerie sont soigneusement recueillis, ainsi que les détritus de toute espèce qui se forment dans les ateliers. Ces détritus sont brûlés, afin de détruire toutes les matières organiques qui nuiraient essentiellement à l'opération que l'on doit faire subir à ces cendres pour en extraire les métaux précieux. Les creusets et leurs couvercles, ainsi que tous les autres objets en terre qui ont servi à la fonte des métaux employés dans cette industrie, sont pilés avec soin et réunis aux déchets obtenus par la combustion des détritus. La réunion de tous ces produits constitue ce qu'on appelle *cendres d'orfèvrerie et de bijouterie.*

Ces cendres ont une valeur qui s'élève quelquefois, à Paris surtout, jusqu'au prix de 15 à 18 fr. le kilogramme.

Deux opérations sont nécessaires pour extraire des cendres toutes les matières précieuses qu'elles renferment. D'abord, l'amalgamation ou tournage de ces cendres avec le mercure; puis la fonte des cendres tournées.

L'opération du tournage se fait dans de grands moulins en fonte, dans lesquels on mêle environ 100 kilogr. de cendres avec 40 à 50 kilogr. de mercure., selon la richesse des cendres. Ces moulins, mus par la vapeur ou à bras d'hommes, tournent pendant vingt-quatre heures, afin que le broyage et l'amalgamation soient parfaits. Après ce laps de temps, le mercure se trouve chargé de cinq sixièmes des métaux contenus dans les cendres.

On retire le mercure et on le distille dans de grandes cornues en fonte pouvant contenir de 80 à 100 kilogr. de matières. Le mercure en s'évaporant laisse dans la cornue les métaux dont il s'était emparé pendant l'amalgamation; on fond le résidu et on obtient ainsi un lingot qui est soumis à l'essayeur avant d'être vendu.

Cette première opération a également pour objet d'obtenir un mélange bien intime des cendres. En effet, il est très-difficile,

pour ne pas dire impossible, de donner une valeur exacte à des cendres qui n'ont pas été ainsi travaillées. Leur manque d'homogénéité empêche d'obtenir une prise d'essai exacte. Les *regrets* ou *cendres tournées* ayant donc été parfaitement mélangés par l'opération de l'amalgamation sont fondus avec de l'oxyde de plomb et du charbon, et laissent une matière plombeuse contenant de l'or et de l'argent. Ce produit, soumis à une coupellation en grand, donne un résidu contenant de l'or et de l'argent fin, que l'on coule alors en lingots.

Pour faire l'essai des cendres, après qu'elles ont été mélangées comme nous l'avons dit plus haut, on en prend 25 grammes (ou 10 grammes seulement quand elles sont riches) que l'on mélange d'après la nature de la matière avec un fondant et un réductif: généralement on prend 10 grammes de litharge, 25 grammes de carbonate de soude, et 3 grammes de résine. Si les cendres sont sulfureuses, on ajoute un peu de fer; si, au contraire, elles tiennent du fer, on emploie un peu de salpêtre ou de soufre en poudre.

Le mélange des cendres et du fondant est mis dans un creuset, puis fondu avec précaution pour éviter le boursouflement de la matière et la projection au dehors du creuset. Un bon coup de feu sert à réunir tout le plomb réduit, entraînant avec lui au fond du creuset toutes les matières contenues dans les cendres. Dès que le creuset est refroidi, on le brise et on en détache le culot qui doit être net et sans grenailles; puis on soumet celui-ci à la coupellation.

Le bouton de retour donne le poids de l'or et de l'argent; on inquarte, si la proportion d'argent n'est pas assez considérable, pour que la dissolution puisse avoir lieu, et l'on traite par l'acide nitrique pour obtenir l'or.

Quand on essaye des cendres qui tiennent de l'iridium, on choisit une prise d'essai peu considérable, 10 grammes, par exemple, et l'on ajoute 5 à 6 grammes de fer aux fondants habituels. Ce mélange est soumis à une température élevée et prolongée pendant une demi-heure. On obtient alors à la surface du culot de plomb une petite grenaille de fer et d'iridium; le culot est entièrement privé de ce métal, et l'essai peut alors être fait très-régulièrement.

A. BESSAND.

CHAPITRE VI.— ANALYSE ORGANIQUE.

DÉFINITION.—Les différents éléments qui peuvent entrer dans la composition d'une matière organique sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Le soufre, le phosphore s'y rencontrent rarement. Le carbone est le seul élément commun à toutes ces substances; il est uni à un, deux ou trois des corps précités.

Pour doser ces différents éléments, il faut les transformer en corps susceptibles d'être pesés ou mesurés. C'est ainsi que l'on dose le carbone à l'état d'acide carbonique, l'hydrogène à l'état d'eau; l'azote est évalué soit à l'état d'ammoniaque, soit directement en volumes; le soufre à l'état d'acide sulfurique, le phosphore sous la forme d'acide phosporique. L'ensemble des opérations et des agents chimiques que l'on emploie pour effectuer ces combinaisons ou ces dédoublements constitue l'analyse organique.

INSTRUMENTS ET RÉACTIFS. — Pour exécuter les analyses organiques, on emploie un matériel spécial dont nous allons avant tout donner la description. Il se compose de : 1° tubes à combustion en verre vert; 2° appareil à potasse; 3° cloches et tubes gradués; 4° grille à combustion; 5° bouchons; 6° tubes en caoutchouc; 7° oxyde de cuivre; 8° chromate de plomb; 9° chaux sodée; 10° cuivre métallique.

Tubes à combustion.—On choisit un fort tube de verre vert d'un mètre de long et de 0m,009 à 0m,015 de diamètre intérieur (les verres de Bohême, autrement dit les verres à base de potasse, sont les moins fusibles et ceux qui conviennent le mieux). On effile ce tube à la lampe d'émailleur, puis on le coupe à la longueur de 60 à 70 c., et on en émousse le bord à la lampe, afin que le bouchon qu'on y adapte ensuite ne puisse être déchiré par l'arête coupante du tube.

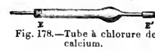


Fig. 178.—Tube à chlorure de calcium.

Tube à chlorure de calcium.—On donne aux tubes à chlorure la forme indiquée EE' ou bien la forme en U. On les remplit avec des fragments de chlorure de calcium fondu ou desséché à 200°C.,

en ayant soin de placer aux deux extrémités un petit tampon de ouate destiné à retenir les petits fragments de chlorure.


Fig. 179.—Tube en U pour le chlorure de calcium.

L'une des extrémités du tube est munie d'un bouchon percé d'un trou dans lequel entre à frottement dur un tube à dégagement destiné à établir la communication entre le tube à combustion et le tube à chlorure. Ce bouchon est coupé au ras du tube et garni de cire à cacheter.

La même disposition est observée pour les tubes en U; souvent, à l'une des extrémités, on adapte, au lieu d'un tube droit, un petit tube recourbé TB' muni d'un renflement B destiné à recevoir l'eau qui se forme pendant l'analyse. On vide ce petit tube après chaque analyse, et grâce à cette disposition, les tubes à chlorure peuvent servir longtemps sans qu'on ait besoin d'en renouveler le contenu.

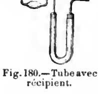


Fig. 180.—Tube avec récipient.

Lorsqu'on se sert de chlorure de calcium fondu, il faut s'assurer qu'il ne contient pas de chaux caustique qui absorberait de l'acide carbonique. L'emploi d'une semblable substance entraînerait des erreurs; aussi doit-on choisir, de préférence au chlorure fondu, le chlorure desséché à 200° C. On peut également remplacer le chlorure de calcium par la ponce imbibée d'acide sulfurique.

Appareil condensateur à boules de Liebig. —C'est un appareil dans lequel l'acide carbonique vient se dissoudre; il est composé de cinq boules dont l'une B doit être assez grande pour contenir le liquide alcalin que renferment les autres.

Cette disposition permet d'absorber complétement l'acide carbonique qui se produit pendant la combustion. Le gaz arrive dans la boule B, presse sur le liquide contenu dans cette boule, puis traverse la boule F, où il se débarrasse en partie de son acide carbonique, et passe successivement dans les boules D, C, B', en déplaçant chaque fois une petite colonne de liquide, et produisant ainsi une série de barbotements qui facilitent l'absorption complète de l'acide carbonique.

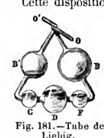


Fig. 181.—Tube de Liebig.

On introduit dans cet appareil une dissolution de potasse d'une densité de 1,25 à 1,27 et même 1,40.

Pour remplir l'appareil à boules, on en plonge une des extrémités O dans un vase contenant la solution potassique, et par l'autre extrémité O' on aspire à l'aide de la bouche le liquide qui entre dans la boule. Il est convenablement rempli lorsque dans les trois boules inférieures il ne reste que de petites bulles de gaz. On essuie extérieurement et intérieurement les orifices de l'appareil avec du papier à filtre avant de le peser.

L'appareil plein pèse de 50 à 60 grammes.

Nota.—Lorsqu'on emploie l'oxygène pour brûler les substances organiques, on doit placer après l'appareil à boules un tube en U rempli de potasse fondue ; celui-ci est destiné à retenir la petite quantité d'eau qui a pu être entraînée par le passage de l'oxygène.

Grilles à combustion.—La grille sur laquelle doit reposer le tube à combustion est faite de forte tôle ; elle est longue d'un mètre environ. Le fond de la grille est percé de petites ouvertures qui laissent pénétrer l'air nécessaire à la combustion des charbons. De distance en distance se trouvent disposés des morceaux de tôle échancrés en forme de chevalets qui servent à soutenir le tube ; enfin à chaque extrémité est placée une feuille de tôle mobile percée d'un trou par où passe le tube.

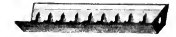


Fig. 182.—Grille à combustion.

Bouchons.—Le bouchon qui sert à établir la communication entre le tube à combustion et le tube à chlorure de calcium doit être sec et uni. Après l'avoir râpé à la grosseur du tube et percé, il faut le sécher pendant quelques heures. Cette dessiccation s'opère dans une étuve chauffée à 100°.

Tubes en caoutchouc.—Les tubes en caoutchouc sont d'un usage fréquent en chimie pour établir la communication des tubes entre eux. On peut les fabriquer facilement soi-même de la manière suivante. On prend une feuille de caoutchouc non vulcanisé de 1 millimètre d'épaisseur ; on en coupe une petite lame rectangulaire avec des ciseaux bien propres, on ramène les deux bords opposés en appuyant légèrement avec le pouce pour les joindre ; on trouve d'ailleurs dans le commerce des tubes en caoutchouc solides et de toutes dimensions.

Oxyde de cuivre.—On se sert pour la combustion des substances organiques d'oxyde de cuivre obtenu par la calcination du nitrate dans un creuset chauffé au rouge. Lorsqu'il est froid, on le ren-

ferme dans un flacon bouché à l'émeri; bien préparé, il est noir, dense et d'autant moins hygroscopique qu'il a été plus fortement calciné.

M. Dumas emploie l'oxyde de cuivre obtenu par l'oxydation de la planure au contact de l'air; lorsque le cuivre se trouve oxydé, on pilonne légèrement cette planure; l'oxyde se détache en petites paillettes que l'on sépare de la planure au moyen d'un tamis.

L'oxyde de cuivre, après avoir servi à une combustion organique, peut être employé de nouveau; il suffit pour cela de l'arroser avec de très-petites quantités d'acide nitrique et de l'exposer graduellement à une température rouge.

Les opérations nécessaires pour purifier l'oxyde de cuivre qui a déjà servi en présence des alcalis, du chlore ou du soufre, sont coûteuses et demandent de grands soins. Aussi vaut-il mieux se servir toujours d'oxyde frais.

Chromate de plomb. — Lorsqu'on a des matières très-difficiles à brûler, ou bien des substances qui renferment des alcalis, on substitue avec avantage le chromate neutre de plomb fondu et pulvérisé à l'oxyde de cuivre.

Chaux sodée. — Pour le dosage de l'azote par le procédé de MM. Will et Varentrapp ou celui de M. Péligot, on se sert de chaux sodée que l'on prépare de la manière suivante. On prend 2 parties de chaux vive qu'on arrose avec 1 partie de lessive de soude; au bout de quelque temps la chaux se délite et forme une bouillie qu'on sèche d'abord dans des vases de fonte et qu'on calcine ensuite dans des creusets.

La masse est pulvérisée finement, et pour éviter qu'elle n'absorbe l'humidité et l'acide carbonique, on l'introduit dans des vases bien fermés.

Cuivre métallique. — Le cuivre métallique est employé dans les analyses des matières organiques azotées pour réduire le bioxyde d'azote qui souvent se produit dans ces circonstances. On l'emploie généralement sous forme de petits copeaux (planures) ou bien sous forme de feuilles roulées en spirales; il doit être propre, exempt de poussière à sa surface, et surtout pur de zinc et de fer.

On le rend convenable pour l'analyse, en le chauffant au contact de l'air; on détruit ainsi les matières organiques qui peuvent y adhérer; puis on introduit l'oxyde produit dans un tube de verre ou de cuivre, et on le réduit par l'hydrogène. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir le métal dans le courant gazeux et on le conserve dans un flacon bien bouché.



DISPOSITION DES SUBSTANCES POUR L'ANALYSE. — Avant d'entreprendre une analyse organique, il faut s'assurer par différents caractères de la pureté de la substance que l'on veut analyser. Le point d'ébullition, l'aspect qu'elle offre au microscope, la forme cristalline peuvent servir d'indices à cet égard. Comme la plupart des matières organiques absorbent avec assez d'énergie l'humidité de l'air, il est nécessaire de les débarrasser de l'eau qu'elles ont pu condenser. On peut employer pour parvenir à ce but plusieurs méthodes. (V. *Analyse*, *Méthodes générales.*)

La matière préalablement desséchée est placée dans un milieu où elle ne puisse plus absorber d'humidité; généralement on l'introduit sous une cloche contenant un vase plein d'acide sulfurique qui maintient l'air dans un état de siccité complet.

Si la substance soumise à l'analyse est solide, on la conserve entre deux verres de montre ou dans un petit tube fermé par un bouchon.

Les liquides, comme nous le verrons plus loin, sont pesés dans des ampoules de verre.

Lorsqu'une matière organique renferme de l'eau unie chimiquement, et en proportion définie, que l'on appelle *eau de cristallisation*, il faut pour en déterminer la teneur, chauffer la substance jusqu'à une température voisine du point où elle se volatilise ou se décompose; mais il n'est pas toujours possible de l'exposer à cette température sans risquer de la décomposer; il faut, dans ce dernier cas, se baser sur des probabilités pour déterminer l'eau de cristallisation.

DÉTERMINATION DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE. — La détermination du carbone et de l'hydrogène se fait en une seule opération. On brûle une quantité pesée de la substance organique avec des agents oxydants qui transforment l'hydrogène en eau, le carbone en acide carbonique. Ces deux corps sont recueillis, l'un dans le tube à chlorure de calcium, l'autre dans l'appareil à potasse dont l'augmentation de poids indique l'eau et l'acide carbonique, d'où l'on déduit le carbone et l'hydrogène au moyen du calcul.

Nous allons indiquer les précautions à prendre pour brûler convenablement une matière organique.

On commence par laver le tube à combustion avec de l'eau; on l'essuie ensuite intérieurement avec du papier à filtre, et après avoir fermé à la lampe l'extrémité effilée en pointe, on achève de le sécher complétement; dans ce but, on chauffe le tube sur toute sa longueur, et on aspire, au moyen d'un tube de verre de moin-

dre diamètre et d'égale longueur, la vapeur d'eau contenue dans le premier.

On introduit ensuite dans le tube à combustion un peu d'oxyde de cuivre chaud, et on retourne ce tube à plusieurs reprises; l'oxyde de cuivre lave l'intérieur du tube et enlève les dernières traces d'humidité. Le tube étant propre et sec, on y introduit une couche de 10 cent. d'oxyde de cuivre; on le ferme avec un bouchon sec, et on le met de côté pour s'occuper du mélange de la substance à analyser avec l'oxyde.

Ce mélange s'effectue dans un mortier en porcelaine qu'on a préalablement chauffé et lavé avec de l'oxyde de cuivre chaud. On prend une certaine quantité d'oxyde de cuivre, qu'on mélange intimement avec la substance à analyser, en promenant le pilon dans le mortier. Lorsque l'oxyde renferme des morceaux durs, il peut arriver que ces morceaux se brisent par l'action du pilon et entraînent un peu du mélange hors du mortier; aussi faut-il avoir soin de placer sous le mortier une feuille de papier blanc satiné qui permette de recueillir les petites portions projetées.

Fig. 183.—Main de cuivre.

Ce mélange est introduit dans le tube à l'aide d'une main de cuivre. On passe dans le mortier un peu d'oxyde pour enlever les parties qui ont pu rester adhérentes. Cet oxyde de lavage est introduit dans le tube qu'on achève ensuite de remplir jusqu'à 5 centimètres de l'ouverture.

Fig. 184.—Disposition intérieure d'un tube à combustion.



Lorsqu'on doit analyser des substances hygroscopiques qui ne peuvent être mélangées avec l'oxyde chaud, on adopte la disposition suivante :

Le tube à combustion rempli est entouré de sable chauffé à 120°. On fait alors le vide dans l'appareil (fig. 184); puis on y laisse rentrer de l'air; on réitère cette opération plusieurs fois; et, de cette façon, au bout d'un temps très-court, le tube à combustion se trouve complétement débarrassé de toute l'humidité qu'il contenait.

On adapte alors au tube à combustion le tube à chlorure de calcium, qui est lui-même mis en communication avec l'appareil

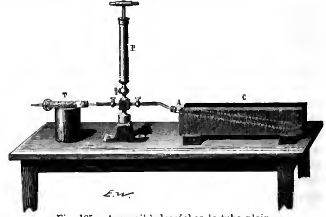


Fig. 185.—Appareil à dessécher le tube plein.

P, pompe. | A, tube à combustion.
T, tube à chlorure de calcium. | C, bain de sable.

à boules, et on place ce tube à combustion sur la grille, qui est légèrement inclinée, afin que l'eau qui se forme ne soit pas entraînée dans le tube [1].

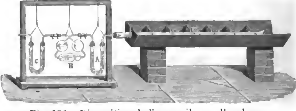


Fig. 186.—Disposition de l'appareil pour l'analyse.

o, tube à combustion. | B, tube de Liebig.
A, tube a chlorure de calcium. | C, tube temoin.

Quelquefois on fait suivre le tube de Liebig d'un dernier tube qu'on désigne sous le nom de *témoin* et qui renferme de la potasse caustique fondue.

[1] Avant de placer le tube à combustion sur la grille, il faut le frapper à plusieurs reprises à plat sur une table; il se forme ainsi dans toute l'étendue du tube un espace vide qui donne une issue facile aux gaz qui se produisent pendant la combustion.

L'appareil étant ainsi disposé, il faut s'assurer qu'il ne présente pas de fuite ; pour cela, on aspire une partie de l'air de l'appareil, cette opération fait monter le niveau dans l'une des boules beaucoup plus haut que dans les autres : si l'appareil ferme bien, le niveau ne se rétablit pas ; si au contraire il ferme mal, le niveau redescend, il faut alors rechercher la fuite et aviser.

Après avoir observé toutes les précautions que nous venons de signaler, il ne reste plus qu'à chauffer le tube pour brûler la matière organique.

On commence par la partie antérieure du tube où se trouve l'oxyde de cuivre ; on l'entoure de charbons allumés, et, pour éviter que la chaleur ne se propage jusqu'au mélange de la substance à analyser avec l'oxyde, on place un écran à 5 centimètres en avant [1].

Fig. 187.—Écran employé pour les analyses.

Lorsque la portion du tube comprise entre l'écran et l'extrémité antérieure de la grille est portée au rouge, on avance l'écran peu à peu vers l'autre extrémité du tube. Lorsqu'on arrive au mélange de la substance avec l'oxyde, il faut ménager la température pour éviter une décomposition trop subite qui entraînerait des pertes d'acide carbonique. La vitesse du dégagement des gaz dans l'appareil à boules sert de contrôle. Pour que la combustion soit bonne, les bulles de gaz doivent se succéder lentement.

Lorsque le tube à combustion est entouré de charbons ardents sur toute sa longueur, on élève un peu la température en soufflant avec un plumeau ou un éventail en bois; on reconnaît à ce moment que le dégagement des gaz devient plus lent, ce qui indique que la combustion tire à sa fin. Si le dégagement des gaz cesse subitement, on peut être sûr de la réussite de l'analyse ; si au contraire il continue à se produire, mais à des espaces assez éloignés, on doit craindre une perte en charbon due à ce que le mélange de la matière avec l'oxyde de cuivre n'a pas été assez intime. Aussitôt que le dégagement des gaz a cessé, la potasse monte dans la première boule, qui, comme nous l'avons dit, est assez grande pour pouvoir contenir tout le liquide, disposition qui évite tout danger de rentrée du liquide dans le tube à chlorure. On éloigne alors les charbons qui entouraient la partie postérieure, et on coupe la pointe sur laquelle on adapte un tube droit de 50 à

[1] Dans un grand nombre de laboratoires on substitue aujourd'hui le gaz de l'éclairage au charbon de bois pour chauffer les tubes à combustion.

60 cent. de long. Par l'autre extrémité de l'appareil, on aspire lentement de l'air qui entraîne l'eau et l'acide carbonique qui remplissaient le tube, et qui sont absorbés à leur passage à travers le tube à chlorure et l'appareil à boules.

Si la combustion est complète, le gaz qu'on fait passer à travers l'appareil est insipide; dans le cas contraire, on ressent la saveur de produits empyreumatiques. Après avoir fait passer de l'air en quantité suffisante pour enlever tout l'acide carbonique qui se trouvait dans le tube à combustion, on démonte l'appareil, et on pèse le tube à chlorure de calcium ainsi que l'appareil à boules, dont l'augmentation de poids indique la quantité d'eau et d'acide carbonique provenant de la combustion de la substance.

Il existe certaines matières dans lesquelles la détermination du carbone et de l'hydrogène par le procédé que nous venons d'indiquer est presque impossible; le graphite, l'indigo, les houilles et d'autres matières semblables sont dans ce cas. On remarque, en faisant l'analyse de ces substances, que le dégagement des gaz vers la fin de la combustion devient très-lent, sans cesser cependant de se produire : ce fait indique que la combustion est inégale; il est alors indispensable de modifier la marche que nous avons donnée plus haut. De semblables substances doivent être brûlées soit avec le chromate de plomb pur mélangé d'un dixième de chromate acide de potasse fondu, soit avec l'oxyde de cuivre en présence de l'oxygène.

Combustion par l'oxyde de cuivre et l'oxygène.—Lorsqu'on emploie l'oxygène pour l'analyse des matières organiques, on produit ce dernier en plaçant à l'extrémité fermée du tube à combustion une couche de chlorate de potasse; mais cette méthode demande beaucoup de précautions pour éviter les explosions qui entraînent quelquefois la rupture du tube; aussi est-il préférable de faire arriver à la fin de la combustion un courant d'oxygène recueilli dans un gazomètre.

Le tube à combustion est, dans ce cas, ouvert à ses deux extrémités, qui sont munies chacune d'un bouchon qui correspond l'un aux appareils à laver et sécher l'oxygène, l'autre à ceux qui sont destinés à absorber les gaz provenant de la combustion.

La partie postérieure du tube est maintenue vide sur la longueur d'environ 20 cent., au moyen d'un tampon d'amiante qui sépare cet espace de l'oxyde de cuivre. Lorsque le tube a été chauffé sur toute sa longueur, on le laisse refroidir et on introduit dans

l'espace vide du tube une nacelle de platine renfermant la substance à analyser. On ferme le tube et on commence la combustion en faisant passer un courant d'oxygène lent pendant toute la durée de l'opération.

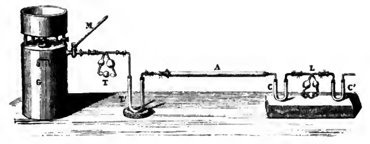


Fig. 188. — Appareil pour la combustion dans l'oxygène.

G, gazomètre.
M, robinet reglant la sortie du gaz.
T, tube a acide sulfurique.
T', tube à potasse solide.
A, tube à combustion.
C, tube a chlorure de calcium.
L, tube de Liebig.
C', temoin.

L'oxygène qui se dégage du gazomètre G passe dans le tube à boules T contenant de l'acide sulfurique, où il se débarrasse de son humidité, puis traverse le tube à potasse T', où il se dépouille de son acide carbonique et vient se rendre à l'état de pureté dans le tube à combustion. Lorsque l'analyse est achevée, on n'a qu'à peser les tubes à chlorure et à potasse, ôter la nacelle de platine, puis remonter l'appareil, et on est prêt à recommencer une nouvelle combustion.

Comme on le voit, le grand avantage de cette méthode est de pouvoir faire plusieurs analyses en peu de temps, sans être obligé de changer le tube à combustion ; elle permet en outre de doser les cendres d'une matière organique.

Combustion des liquides.—L'analyse des corps liquides est beaucoup plus facile et beaucoup plus exacte que celle des corps solides. Les liquides sont pesés dans des ampoules de verre que l'on fait à la lampe à émailleur, et qui contiennent chacune de 0gr,400 à 0gr,500 de substance ; en général deux suffisent pour une combustion ; mais lorsqu'on analyse des corps très-riches en carbone, on emploie trois ampoules de capacité moindre et dont le volume total contient 500 à 600 milligrammes de substance. On remplit le tube à combustion comme s'il s'agissait d'analyser un corps solide ; on introduit d'abord une couche de 5 cent. d'oxyde de

cuivre dans le tube, et on y laisse tomber une ampoule après en avoir brisé la pointe ; on introduit par-dessus une couche de 10 cent. d'oxyde de cuivre, puis on laisse tomber une seconde ampoule, et on achève de remplir l'espace vide du tube avec de l'oxyde de cuivre.

Si la substance à analyser est très-volatile, il faut, lorsqu'on chauffe la partie antérieure du tube, placer deux écrans en avant de l'endroit où se trouve la première ampoule, et lorsqu'on arrive à l'ampoule elle-même, la chauffer petit à petit afin d'éviter une décomposition trop subite qui entraînerait des pertes en charbon. Pendant toute la durée de la combustion, il faut maintenir légèrement chauffée la partie effilée du tube pour empêcher que le liquide ne vienne se condenser dans la pointe.

Lorsqu'on se sert d'ampoules fermées, il faut les remplir complétement et les fermer au chalumeau, afin qu'elles se brisent sous l'action de la chaleur par suite de la dilatation du liquide et non par suite de la tension de la vapeur ; car si ce dernier cas se produisait, la vapeur occupant tout à coup un grand espace passerait sans se décomposer sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge.

Détermination du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques azotées.—Lorsqu'on brûle une matière organique azotée au moyen de l'oxyde de cuivre, il se forme, indépendamment de l'eau et de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote qui est absorbé par la solution de potasse, ce qui entraîne nécessairement une erreur dans la détermination de l'acide carbonique ; aussi doit-on, avant d'entreprendre l'analyse d'une matière organique, s'assurer qu'elle ne renferme pas d'azote.

On décèle la présence de ce corps de la manière suivante : on chauffe, dans un tube d'essai, un peu de la substance avec quatre fois son poids de potasse caustique, qui transforme l'azote en ammoniaque facilement reconnaissable à son odeur et à l'action qu'elle exerce sur le papier de tournesol rouge.

Les plus petites quantités d'azote peuvent être décelées, de la manière suivante : on fond une petite quantité de la substance avec un fragment de potassium ; après le refroidissement, on y ajoute un peu de sulfate de fer, puis de l'acide chlorhydrique étendu, qui produit un précipité de bleu de Prusse.

Lorsqu'on a, par ces différents procédés, reconnu la présence de l'azote dans une matière organique, on effectue la combustion comme s'il s'agissait d'une matière organique renfermant du car-

bone, de l'hydrogène et de l'oxygène, mais en ayant soin de placer en tête du tube à combustion une couche de 20 cent. de cuivre métallique qui décompose le bioxyde d'azote en s'assimilant l'oxygène et en dégageant l'azote. Pendant toute la durée de la combustion, le tube doit être maintenu au rouge; sans cette précaution, le bioxyde d'azote ne serait pas décomposé.

Détermination du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques sulfurées.—Lorsqu'on brûle une matière organique sulfurée avec l'oxyde de cuivre, il se forme de l'acide sulfureux dont il faut se débarrasser pour éviter qu'il ne sature la solution de potasse contenue dans l'appareil à boules; dans ce but, on place entre le tube à chlorure de calcium et l'appareil à boules un tube contenant de l'oxyde puce de plomb qui absorbe l'acide sulfureux et se transforme ainsi en sulfate de plomb.

Détermination du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques chlorées.—Les matières organiques chlorées, chauffées avec l'oxyde de cuivre, donnent du chlorure de cuivre volatil qui vient se déposer dans le tube à chlorure de calcium, dont il augmente le poids. Pour éviter cette cause d'erreur, on place en tête du tube à combustion une couche de cuivre métallique qui décompose le bichlorure de cuivre à mesure qu'il se forme. On peut substituer à l'oxyde de cuivre le chromate de plomb, qui a sur ce dernier l'avantage de former du chlorure de plomb qui n'est pas volatil à la température que supporte le tube à combustion.

Détermination du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques laissant des cendres.—Lorsqu'une matière organique donne par l'incinération des cendres susceptibles de se combiner avec l'acide carbonique, c'est-à-dire contenant de la potasse, de la soude, par exemple, l'analyse au moyen de l'oxyde de cuivre ne conduit pas à des résultats exacts; en effet, une partie de l'acide carbonique se trouve absorbée par l'alcali et par suite entraîne une perte. Pour obvier à cet inconvénient, on mélange la substance à analyser avec du phosphate de cuivre calciné qui décompose le carbonate alcalin formé. Le chromate de plomb jouit de la même propriété et peut être employé avec le même succès.

DÉTERMINATION DE L'OXYGÈNE.— La détermination de l'oxygène dans les matières organiques ne se fait pas directement; le plus souvent on dose les autres éléments constitutifs de la matière, et, par différence, on connaît la quantité d'oxygène.

DÉTERMINATION DE L'AZOTE. — Dans les analyses des matières

organiques azotées, le dosage du carbone et de l'hydrogène s'effectue comme nous l'avons indiqué plus haut; l'azote est l'objet d'un dosage particulier qu'on effectue d'après deux procédés bien distincts, dont l'un consiste à doser l'azote en volumes, et l'autre à l'évaluer à l'état d'ammoniaque.

Détermination de l'azote en volumes d'après la méthode de M. Dumas. —On choisit un tube à combustion de 70 cent. de long qu'on effile en pointe fermée à l'une de ses extrémités; on y introduit une couche de 10 cent. de carbonate de cuivre, puis une couche de 5 cent. d'oxyde de cuivre, puis le mélange de la substance avec l'oxyde, et enfin on achève de remplir l'espace vide du tube avec de la planure de cuivre.

On adapte au tube à combustion un tube à trois branches. L'une des branches est étirée en *n* et communique avec une pompe à faire le vide; l'autre branche est reliée par un caoutchouc à un tube S d'un mètre de long qui vient se rendre dans une cuvette C pleine de mercure; enfin la troisième branche est munie d'un bouchon qui entre dans le tube à combustion.

L'appareil étant monté, on fait le vide au moyen de la pompe, on ferme le robinet *r* et on chauffe une partie de l'extrémité du tube où se trouve le carbonate de cuivre; l'acide carbonique qui se dégage chasse l'air qui reste dans l'appareil et vient se dégager par le tube S. On ouvre alors le robinet de la pompe, on fait de nouveau le vide; on chauffe le carbonate de cuivre, et on répète cette opération deux ou trois fois jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'air dans l'appareil. On reconnaît qu'on est arrivé à ce terme en agitant le gaz avec une solution de potasse. Si tout l'air a été chassé, le gaz devra être entièrement absorbable. On ferme alors à l'aide du chalumeau la partie effilée *n* du tube, on enlève la pompe, et on place sur la cuvette à mercure une cloche E de la capacité de 300 cent. cubes remplie de mercure, sous laquelle s'engage le tube qui amène le gaz provenant de la combustion.

On introduit dans la cloche, à l'aide d'une pipette recourbée, une solution de potasse, et on commence la combustion. Les gaz acide carbonique et azote se rendent sous la cloche, traversent la solution de potasse où se trouve retenu l'acide carbonique; de sorte que le volume restant représente l'azote pur.

Lorsque la combustion est achevée, on chauffe le carbonate de cuivre; l'acide carbonique se dégage, balaye le tube à combustion et entraîne tout l'azote qui se rend sous la cloche. Quand on reconnaît que le gaz est absorbé en entier, ce qui montre qu'il ne

se dégage plus d'azote, on laisse refroidir, puis on porte la cloche sur la cuve à eau, et on lit soigneusement le volume d'azote

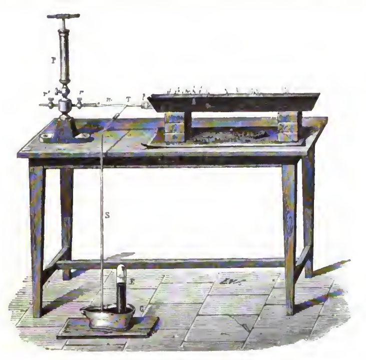


Fig. 189.—Appareil pour doser l'azote en volume.

P, pompe, r r', robinets.
S, tube à dégagement.
t, tube à combustion.
T, tube à trois branches.
C, cuvette pleine de mercure.
E, Éprouvette.

contenu dans l'éprouvette. On ramène ensuite le volume de ce gaz à la température et à la pression normale. Pour cela, on note la température t, la hauteur barométrique H, et l'on applique la formule suivante :

$$V' = \frac{V(H - f)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)}$$

dans laquelle V représente le volume observé, V' le volume cherché, et f la tension de la vapeur d'eau à la température t; V' étant ainsi déterminé, on multiplie ce nombre par 0,0012562, qui représente le poids d'un centimètre cube d'azote à 0° et à 0m,760 de pression.

Détermination de l'azote d'après la méthode de MM. Will et Varentrapp. —La plupart des matières organiques se décomposent lorsqu'on les chauffe avec la potasse; le carbone se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène fourni par la décomposition de l'eau, et l'hydrogène mis en liberté se combine avec l'azote pour former de l'ammoniaque. Les matières contenant de l'acide nitrique ou des produits d'oxydation de l'azote font seules exception à cette règle. La détermination de l'azote par le procédé de MM. Will et Varentrapp repose sur les faits que nous venons de signaler. L'ammoniaque formée est recueillie dans l'acide chlorhydrique et dosée à l'état de chloroplatinate. Au lieu de se servir de potasse pour opérer la transformation de l'azote en ammoniaque, ce qui attaquerait rapidement les tubes à combustion, on emploie la chaux sodée.

La combustion se fait dans un tube de verre vert de 50 cent. de long, fermé à l'une de ses extrémités. L'extrémité ouverte du tube est munie d'un bouchon dans lequel vient s'engager un tube à deux boules, contenant une solution d'acide chlorhydrique d'une densité $=1,10$.

On commence par chauffer la chaux sodée dans une capsule de porcelaine pour lui enlever l'humidité et l'ammoniaque qu'elle a pu condenser. On mélange la substance dans un mortier avec de la chaux sodée, de façon que le mélange occupe environ la moitié de la capacité du tube. On lave le mortier à la chaux sodée et on achève de remplir le tube. Pour qu'il n'y ait pas de chaux entraînée par le dégagement de l'ammoniaque, on place en tête du tube un tampon d'amiante.



Fig. 190.—Appareil pour le dosage de l'azote par les liqueurs titrées.

A, tube à combustion. | T, tube de Will et Warentrapp.

On adapte au tube l'appareil à boules et on chauffe comme s'il s'agissait d'une combustion. L'apparition de l'ammoniaque se manifeste par la formation de vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque dans la première boule. En même temps qu'il se forme de l'ammoniaque, il se dégage aussi de la vapeur d'eau et de

l'acide carbonique ; aussi faut-il être toujours sur ses gardes pour éviter une absorption.

A la fin de la combustion, on donne un bon coup de feu afin de brûler les dernières traces de charbon et de décomposer la petite quantité de cyanure de sodium qui a pu se former. Lorsque le dégagement des gaz a cessé, on casse la pointe du tube et on aspire lentement par l'autre extrémité de l'air qui traverse le tube et chasse devant lui l'ammoniaque qui vient se dissoudre dans l'acide chlorhydrique.

Il ne reste plus alors qu'à doser l'ammoniaque absorbée par l'acide chlorhydrique pour en déduire la quantité d'azote. Le chlorure de platine, par la combinaison qu'il forme avec le chlorhydrate d'ammoniaque, sert à cette détermination.

Méthode de M. Péligot.—La méthode de M. Péligot diffère de la précédente en ceci qu'au lieu de diriger le gaz ammoniac dans l'acide chlorhydrique, on le reçoit dans un volume déterminé d'acide sulfurique étendu dont on connaît la teneur en acide sulfurique.

M. Péligot forme la solution normale d'acide sulfurique en dissolvant 61gr,25 d'acide sulfurique monohydraté dans une quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre de liqueur. Pour déterminer le titre de cet acide, on se sert d'une solution de saccharate de chaux qu'on prépare en triturant du sucre avec de la chaux éteinte et de l'eau. Pour titrer l'acide, on en prend un volume déterminé, 10 cent. cubes, par exemple, qu'on introduit dans un vase à fond plat ; on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et on verse, au moyen d'une burette graduée, la solution de saccharate jusqu'à ce que le liquide passe de la couleur rouge à la couleur bleue, ce qui indique le moment où tout l'acide a été saturé.

Supposons maintenant que nous fassions l'analyse d'une matière azotée, nous introduirons 10 cent. cubes de la solution d'acide dans l'appareil à boules, et nous commencerons la combustion ; tout le gaz ammoniac qui se produit viendra saturer une partie de l'acide sulfurique ; si donc nous titrons ce volume d'acide après la combustion, nous trouverons qu'il faut une quantité moindre de saccharate de chaux, puisqu'une partie de l'acide a été saturée par l'ammoniaque.

La différence entre les deux nombres ainsi trouvés indique le nombre de divisions de la burette de saccharate de chaux nécessaires pour saturer l'acide sulfurique qui a été absorbé par l'ammoniaque et qui doit servir à calculer la quantité d'azote. Comme

on le voit, il faut, pour doser l'azote par ce procédé, connaître trois données :

1° La quantité d'ammoniaque qui sature un volume déterminé d'acide sulfurique ;

2° Le nombre de divisions de la burette qu'il faut employer pour neutraliser ce même volume d'acide sulfurique ;

3° Le nombre de divisions de la burette qu'il faut employer pour neutraliser ce même volume d'acide sulfurique après qu'il a reçu l'ammoniaque provenant de l'analyse.

Un exemple fera mieux saisir l'application de ce procédé.

Supposons qu'on ait brûlé 0gr,417 oxamide, et que 10 cent. cubes d'acide sulfurique normal saturent 33,5 divisions de saccharate de chaux, par exemple. Supposons encore que 10 cent. cubes du même acide saturent, après la combustion, 8,2 divisions de saccharate de chaux.

$33,5 - 8,2 = 25,3$ divisions représentent le volume de saccharate qu'il aurait fallu employer pour saturer l'acide qui a été saturé par l'ammoniaque.

Au moyen de la formule suivante :

$$\frac{33,5}{10} = \frac{25,3}{x},\ x = 7,55,$$

on trouve que des 10 cent. cubes d'acide normal employés, 7cc,55 ont été saturés par l'ammoniaque : or, comme 10 cent. cubes d'acide renfermant un millième d'équivalent, 0,6125, de l'acide sulfurique, SO^3,HO, saturent une quantité d'ammoniaque correspondant à 0gr,175 d'azote, c'est-à-dire au millième de l'équivalent de l'azote, on établira la proportion

$$\frac{10^{cc}}{0^{gr}.175} = \frac{7^{cc},5}{x},\ \text{d'où } x = 0^{gr},13212.$$

Les 7,55 divisions représenteront donc 0,13212 d'azote ; en divisant ce dernier nombre par le poids de la substance 0gr,417, on trouve que 100 parties d'oxamide ont fourni 31,6 d'azote.

DÉTERMINATION DU CHLORE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES. — Les bases organiques se combinent avec l'acide chlorhydrique pour former des sels dans lesquels le chlore peut être précipité par le nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent ; mais il arrive quelquefois que cette précipitation ne s'opère qu'après la destruction complète de la matière organique. Il faut, dans ce cas, brûler la matière soit avec un alcali, soit avec une terre alcaline. La chaux caustique préparée par la calcination du marbre blanc convient le

mieux pour ce genre de dosage. On pèse 1 gramme de la substance qu'on mélange dans un mortier avec de la chaux en poudre fine. On introduit ce mélange dans un tube à combustion de 40 cent. de long; on lave le mortier avec de la chaux qu'on introduit également dans le tube, et on achève de remplir avec la même matière.

La combustion se fait comme une combustion ordinaire. Lorsque la décomposition est finie, on laisse refroidir le tube et on en fait tomber le contenu dans un vase à fond plat contenant de l'eau. On verse dans le tube de l'eau aiguisée d'acide nitrique pour enlever les portions de chaux adhérentes, et l'on ajoute ces eaux de lavage au liquide précédent.

Lorsque toute la chaux est dissoute dans l'acide nitrique, on filtre la liqueur si elle n'est pas claire, et on précipite le chlore par le nitrate d'argent. Il ne reste plus qu'à laver le précipité de chlorure d'argent, le calciner et le fondre pour connaître la quantité de chlore contenue dans la substance. Le brôme et l'iode se dosent de la même manière.

DOSAGE DU SOUFRE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES. — Pour doser le soufre dans les matières organiques, il faut le transformer en acide sulfurique dont on peut facilement déterminer le poids en le combinant avec la baryte.

L'acide nitrique est un des agents les plus usités pour opérer cette transformation; mais souvent on est obligé de détruire la matière organique pour amener le soufre à l'état d'acide sulfurique; on se sert, dans ce cas, d'un mélange de potasse caustique et de nitrate de potasse en fusion qui brûle la matière et oxyde le soufre.

Dans une capsule d'argent bien propre, on fait fondre un peu de potasse avec un huitième de son poids de nitrate de potasse; on y projette peu à peu la substance à analyser, en remuant avec une spatule pour éviter les projections. Lorsque le résidu, de noir qu'il était d'abord, a repris sa couleur blanche, on retire la capsule du feu et on la laisse refroidir.

On dissout dans l'eau la masse saline de la capsule, on y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur soit acide, puis du chlorure de baryum qui produit un précipité blanc de sulfate de baryte. On laisse déposer ce précipité pendant douze heures dans un endroit un peu chaud, après quoi on filtre et on lave. Ce précipité brûlé et pesé donne un poids de sulfate de baryte dont on peut facilement déterminer par le calcul la teneur en soufre.

Lorsqu'on doit analyser des substances liquides, on les brûle dans un tube avec un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES. — Pour doser le phosphore dans une matière organique, on brûle la substance avec un mélange de carbonate de soude et de salpêtre qui oxyde le phosphore et le transforme en phosphate qu'on dose ensuite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

B[on] DE LIEBIG.

FIN DE L'INTRODUCTION.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS L'INTRODUCTION.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ERRATA

Page 51, tableau : *au lieu de* Lithine ; *lisez* Lithium.
— — *au lieu de* Phosphore 287,5 ; *lisez* Phosphore 387,5.
— — *au lieu de* Urane ; *lisez* Uranium.
Page 110, ligne 8 : *au lieu de* Az ; *lisez* 2Az.
— 111, — 4 : *au lieu de* condensée ; *lisez* condensés.
— 125, — 20 : *au lieu de* PhH^2 ; *lisez* PhH^3.
— 152, — 8 : *au lieu de* sulfate de soude ; *lisez* sulfite de soude.
— 197, — 23 : *au lieu de* très-stable ; *lisez* très-instable.
— 203, — 3 : *au lieu de* fusible ; *lisez* infusible.
— 215, — 26 : *au lieu de* $C^{10}H^3O^3, HO$; *lisez* $C^{10}H^9O^3, HO$.
— 218. Tableau (acide acrylique) : *au lieu de* au-dessous de 100° ; *lisez* au-dessus.
— — (acide cinnamique) : *au lieu de* D=0,195 ; *lisez* D=1,195.
— 221. Tableau : *au lieu de* Cinnhydramide ; *lisez* Cumhydramide.
— 245. Tableau (éther phosphorique) : *au lieu de* 101° ; *lisez* 210°.
— — (éther picrique) : *au lieu de* $C^4H^5O, C^{12}H^2(AzO^4)^3O$; *lisez* $C^4H^5O, C^{12}H^2(AzO^4)^3O^2$.
— 249, — 21 : *au lieu de* CyHg ; *lisez* CyK.
— 371, — 20 : *au lieu de* convexe ; *lisez* concave.
— 422, — 19 : *au lieu de* $\frac{925}{100}$; *lisez* $\frac{925}{1000}$.
— 424, — 38 : *au lieu de* 4°,2 ; *lisez* 4°,3.
— — : *au lieu de* $2^{cc},1$; *lisez* $2^{cc},15$.

A LA MÊME LIBRAIRIE

Chimie photographique, contenant les éléments de Chimie expliqués par des exempl[illegible] empruntés à la Photographie ; les procédés de Photographie sur glâce ([illegible] sec ou humide et albuminé), sur papiers, sur plaques; la manière de préparer soi-même, d'essayer et d'employer tous les réactifs et d'utiliser les résidus, etc., par MM. *Barreswil et Davanne*. 3ᵉ édition, entièrement refondue et ornée de 31 figures dans le texte. In-8. (Paris, Mallet-Bachelier). Prix, br. 7 50

Dictionnaire général de biographie et d'histoire, de *Mythologie, de Géographie ancienne et moderne* comparée, des *antiquités et des Institutions grecques, romaines, françaises* et *étrangères*, par MM. *Dezobry*, auteur de *Rome au siècle d'Auguste*, *Th. Bachelet*, professeur agrégé d'histoire au lycée impérial de Rouen, et *une Société de littérateurs, de professeurs et de savants*. 4 vol. grand in-8 jésus, à 2 colonnes, de 3,000 pages environ, divisé en deux parties. 2ᵉ édition. Prix, br. 25 »

Le cartonnage en belle percaline gaufrée se paye en sus. 4 »

La demi-reliure en chagrin. 7 50

Supplément à la 1ʳᵉ édition (1857-1860). Prix, br. 1 25

Leçons de chimie agricole, par M. *Malaguti*, doyen et professeur de chimie près la faculté des sciences de Rennes. 1 fort vol. in-12. Prix, br. 3 50

Leçons élémentaires de chimie, par M. *Malaguti*. 2ᵉ édit. 2 beaux et forts vol. in-18 jésus en 4 parties, ornés de fig. intercalées dans le texte. Prix, br. 16 »

Cette deuxième édition est considérablement augmentée en texte, et le nombre des figures a été quadruplé.

Dans cet ouvrage d'un professeur éminent, la Chimie est rendue accessible et intéressante autant qu'instructive.

Exposition simple et animée des faits, marche méthodique et rationnelle, autant que ceux-ci le comportent, clarté du style, représentation graphique pittoresque des expériences, applications industrielles, détails historiques intéressants, vues théoriques, dont la réserve ne porte pas atteinte à leur profondeur : tels sont, en raccourci, les principaux traits de l'œuvre de M. *Malaguti*.

Leçons de physique, par M. *Paul Desains*, professeur de physique près la faculté des sciences de Paris. 2 forts vol. in-18 jésus, avec environ 800 figures intercalées dans le texte.

Le premier volume, enrichi de plus de 400 figures, est en vente ainsi que la première section du tome II, comprenant l'Acoustique et l'Optique. Prix, br. 9 fr. 50

La première Section seule du tome II. Prix, br. 3 fr. [illegible]

Éléments d'arithmétique rédigés conformément au programme de l'enseignement scientifique des lycées, par M. *Ch. Briot*, professeur de mathématiques spéciales au lycée de Saint-Louis, à Paris, maître de conférences à l'École normale supérieure. 5ᵉ édit. 1 vol. in-8. Prix, br. 3 »

PARIS. — IMPRIMÉ CHEZ BONAVENTURE ET DUCESSOIS,
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS.



